

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-258232

(43)公開日 平成10年(1998)9月29日

(51)Int.Cl. ^a	識別記号	F I	
B 01 J 23/58	ZAB	B 01 J 23/58	ZABA
B 01 D 53/86	ZAB	20/04	ZABC
53/94		23/42	ZABA
B 01 J 20/04	ZAB	23/48	A
23/42	ZAB	23/89	ZABA

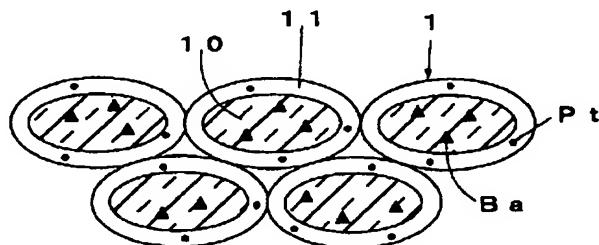
審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平9-277649	(71)出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22)出願日	平成9年(1997)10月9日	(72)発明者	小倉 義次 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平8-303182	(72)発明者	吉田 健 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
(32)優先日	平8(1996)11月14日	(74)代理人	弁理士 大川 宏
(33)優先権主張国	日本 (JP)		
(31)優先権主張番号	特願平9-6572		
(32)優先日	平9(1997)1月17日		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

(54)【発明の名称】 排ガス浄化用触媒及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】NO_x吸収還元型の触媒において、NO_x吸収材の硫黄被毒を一層抑制するとともに、触媒貴金属のシントーリングを抑制することにより、耐久性を一層向上させる
【解決手段】第1担体と第1担体中に含まれたNO_x吸収材とよりなるコア部10と、第2担体と第2担体に含まれた触媒貴金属とよりなりコア部10表面に形成された触媒担持層11と、からなる。触媒担持層11によりSO_xがコア部10に到達するのが阻止され、NO_x吸収材と触媒貴金属が分離されているので触媒貴金属のシントーリングが防止される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1担体と該第1担体中に含まれたNO_x吸収材とよりなるコア部と、第2担体と該第2担体に含まれた触媒貴金属とよりなり該コア部表面に形成された触媒担持層と、からなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記コア部と前記触媒担持層とは重量比でコア部：触媒担持層=1：2～8：1となるように形成されていることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 前記NO_x吸収材はアルカリ金属及びアルカリ土類金属の少なくとも一方から選ばれ、前記第2担体は少なくともアルミナを含む金属酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 前記第1担体はアルミナとチタニアの複合酸化物からなり、モル比でTiO₂/Al₂O₃=1/2～1/9であることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項5】 前記触媒貴金属は前記第2担体と複合化されていることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項6】 前記第1担体と前記NO_x吸収材とは複合酸化物を構成していることを特徴とする請求項1～5に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項7】 アルカリ金属及びアルカリ土類金属の少なくとも一方から選ばれるNO_x吸収元素の塩と第1の金属のアルコキシドとを混合して溶液とし、加水分解後焼成することによりNO_x吸収元素と該第1の金属との複合酸化物よりなるコア部粉末を形成するコア形成工程と、第2の金属のアルコキシドと貴金属イオンを含む溶液と該コア部粉末とを混合し、加水分解後焼成することで該コア部粉末表面に該貴金属と該第2の金属とが複合化した触媒担持層を形成する担持層形成工程と、よりなることを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項8】 前記担持層形成工程は前記コア部粉末と前記第2の金属のアルコキシドとを含む溶液に前記貴金属イオンを含む水溶液を添加して加水分解することを特徴とする請求項7に記載の排ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車などの内燃機関から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒とその製造方法に関し、詳しくはリーンバーンエンジンからの排ガスを浄化するに最適な、NO_x吸収還元型の排ガス浄化用触媒及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より自動車の排ガス浄化用触媒として、理論空燃比（トイキ）において排ガス中のCO及びHCの酸化とNO_xの還元とを同時に行って浄化する三元触

媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからなる耐熱性基材にγ-アルミナからなる多孔質担体層を形成し、その多孔質担体層に白金(Pt)、ロジウム(Rh)などの触媒貴金属を担持させたものが広く知られている。

【0003】 一方、近年、地球環境保護の観点から、自動車などの内燃機関から排出される排ガス中の二酸化炭素(CO₂)が問題とされ、その解決策として酸素過剰雰囲気において希薄燃焼させるいわゆるリーンバーンが有望視されている。このリーンバーンにおいては、燃費が向上するために燃料の使用が低減され、その燃焼排ガスであるCO₂の発生を抑制することができる。

【0004】 これに対し、従来の三元触媒は、空燃比が理論空燃比（トイキ）において排ガス中のCO、HC、NO_xを同時に酸化・還元し浄化するものであって、リーンバーン時の排ガスの酸素過剰雰囲気下においては、NO_xの還元除去に対して充分な浄化性能を示さない。このため、酸素過剰雰囲気下においてもNO_xを浄化しうる触媒及び浄化システムの開発が望まれていた。

【0005】 そこでリーンバーンにおいて、當時は酸素過剰のリーン条件でHC、COを燃焼させるとともにNO_xを吸収し、一時的にトイキ～リッチ条件とすることにより排ガスを還元雰囲気として、NO_xを還元浄化するシステムが開発された。そしてこのシステムに最適な、リーン雰囲気でNO_xを吸収し、トイキ～リッチ雰囲気で吸収されたNO_xを放出するNO_x吸収材を用いたNO_x吸収還元型の排ガス浄化用触媒が開発されている。

【0006】 例えれば特開平5-317652号公報には、Baなどのアルカリ土類金属とPtをアルミナなどの多孔質担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。また特開平6-31139号公報には、Kなどのアルカリ金属とPtをアルミナなどの多孔質担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。さらに特開平5-168860号公報には、Laなどの希土類元素とPtをアルミナなどの多孔質担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。

【0007】 これらの排ガス浄化用触媒を用いれば、空燃比をリーン側からパルス状にトイキ～リッチ側となるように制御することにより、リーン側ではNO_xがアルカリ土類金属、アルカリ金属及び希土類元素に吸収され、それがトイキ又はリッチ側で放出されてHCやCOなどの還元性成分と反応して浄化されるため、リーンバーンエンジンからの排ガスであってもNO_xを効率良く浄化することができる。このようにNO_xの吸収・放出作用をもつアルカリ土類金属、アルカリ金属及び希土類元素を総称してNO_x吸収材といい、近年その利用が活発に行われている。

【0008】 上記排ガス浄化用触媒におけるNO_xの浄化反応は、リーン雰囲気において排ガス中のNOを酸化してNO₂とする第1ステップと、NO₂吸収材上にNO_xを吸収する第2ステップと、トイキ～リッチ雰囲気において

NO_x 吸収材から放出されたNO_xを触媒上で還元する第3ステップとからなることがわかっている。そして第1ステップ及び第2ステップを円滑に進行させるためには、Ptなどの触媒貴金属とNO_x吸収材とをできるだけ近接させることができが好ましいため、従来の排ガス浄化用触媒では、アルミナなどの担体に触媒貴金属とNO_x吸収材とを共存担持している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところで、燃料中には微量ながら硫黄成分が含まれ、これが燃焼時に酸化し、あるいは触媒上で酸化されてSO_xが生成する。このSO_xは酸性であるために、NO_x吸収還元型の排ガス浄化用触媒においては、SO_xがアルカリ性のNO_x吸収材と反応して硫酸塩を生成するという現象が生じる。この結果、NO_x吸収材のNO_x吸収能力が失われ、NO_x浄化性能が低下するという不具合があった。この現象は、NO_x吸収材の硫黄被毒と称されている。

【0010】NO_x吸収元素は、NO_xと反応して硝酸塩を生成するが、SO_xの存在下では硝酸塩より硫酸塩を生成しやすいという性質がある。また一旦生成された硫酸塩は、通常の運転条件では分解しにくいため、NO_x吸収元素のNO_x吸収能が復活されにくい。したがってNO_x吸収材は硫黄被毒によりNO_x吸収能が次第に消失し、耐久後にNO_x浄化率が大きく低下するという問題があった。

【0011】このような不具合を解決するために、リーンバーンエンジンの排ガス流路の上流側にSO_xを吸収する触媒を配置し、下流側にNO_x吸収還元型の触媒を配置することが提案されている。この提案によれば、リーン雾囲気において排ガス中のSO_xは上流側の触媒に吸収されるため、下流側の触媒の硫黄被毒が防止される。そしてストイキーリッチ雾囲気では、上流側及び下流側の触媒からそれぞれSO_xとNO_xが放出され、排ガス中の炭化水素によって還元浄化される。

【0012】ところが最近の研究により、リーン雾囲気ばかりでなくリッチ雾囲気においても、NO_x吸収材とSO_xとの反応が生じることが明らかとなった。したがって上記の触媒構成においては、リッチ雾囲気で上流側の触媒から放出されたSO_xが下流側の触媒中のNO_x吸収材と反応し、やはり硫黄被毒が生じるという問題がある。また従来の排ガス浄化用触媒においては、リーン雾囲気においてPtに粒成長(シンタリング)が生じ、触媒活性点の減少により上記第1ステップと第3ステップの反応性が低下するという不具合がある。そのため高温で使用されると、NO_x浄化性能が低下し耐久性が低いことが問題となっている。

【0013】なお、特開平4-122441号公報には、予め熱処理されたアルミナを用いることにより、アルミナの粒成長に伴うPtのシンタリングを防止する技術が開示されている。ところが、Ptのシンタリングは、アルミナの粒成長に起因するものばかりではなく、NO_x吸収材とPtと

が近接しているとPtのシンタリングが一層促進されることがわかってきていている。しかしNO_x吸収材とPtとの距離が離れていると、上記第2ステップのNO_x吸収反応と第3ステップのNO_x還元反応が生じにくくなり、NO_x浄化性能が低くなるという問題がある。

【0014】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、NO_x吸収還元型の触媒において、NO_x吸収材の硫黄被毒を一層抑制するとともに、Ptなどの触媒貴金属とNO_x吸収材とを適切に配置することで触媒貴金属のシンタリングを抑制することにより、耐久性を一層向上させることを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する請求項1に記載の排ガス浄化用触媒の特徴は、第1担体と第1担体中に含まれたNO_x吸収材とよりなるコア部と、第2担体と第2担体に含まれた触媒貴金属とよりなりコア部表面に形成された触媒担持層と、からなることにある。

【0016】請求項2に記載の排ガス浄化用触媒の特徴20は、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒において、コア部と触媒担持層とは重量比でコア部：触媒担持層=1：2～8：1となるように形成されていることにある。請求項3に記載の排ガス浄化用触媒の特徴は、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒において、NO_x吸収材はアルカリ金属及びアルカリ土類金属の少なくとも一方から選ばれ、第2担体は少なくともアルミナを含む金属酸化物であることある。

【0017】請求項4に記載の排ガス浄化用触媒の特徴は、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒において、第31担体はアルミナとチタニアの複合酸化物からなり、モル比でTiO₂/Al₂O₃=1/2～1/9であることにある。請求項5に記載の排ガス浄化用触媒の特徴は、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒において、触媒貴金属は第2担体と複合化されていることある。

【0018】請求項6に記載の排ガス浄化用触媒の特徴は、請求項1～5に記載の排ガス浄化用触媒において、第1担体とNO_x吸収材とは複合酸化物を構成していることある。そして請求項7に記載の排ガス浄化用触媒の製造方法の特徴は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の少なくとも一方から選ばれるNO_x吸収元素の塩と第1の金属のアルコキシドとを混合して溶液とし、加水分解後焼成することによりNO_x吸収元素と第1の金属との複合酸化物よりなるコア部粉末を形成するコア形成工程と、第2の金属のアルコキシドと貴金属イオンを含む溶液中とコア部粉末とを混合し、加水分解後焼成することでコア部粉末表面に貴金属と第2の金属とが複合化した触媒担持層を形成する担持層形成工程と、よりなることある。

【0019】さらに請求項8に記載の排ガス浄化用触媒50の製造方法の特徴は、請求項7に記載の製造方法におい

て担持層形成工程はコア部粉末と第2の金属のアルコキシドとを含む溶液に貴金属イオンを含む水溶液を添加して加水分解することにある。

【0020】

【発明の実施の形態】請求項1に記載の排ガス浄化用触媒では、NO_x吸蔵材は第1担体とともに芯材となるコア部中に含まれ、触媒貴金属は第2担体とともに表層の触媒担持層に担持されている。したがって、触媒貴金属とNO_x吸蔵材とは分離されているので、NO_x吸蔵材による触媒貴金属のシンタリング促進作用が低下する。これによりNO_x浄化性能の耐久性が向上する。

【0021】一方、触媒貴金属とNO_x吸蔵材とは、分離されているといえども適度に近接しているため、リーン霧囲気において排ガス中のNO_xが酸化されてNO₂となる第1ステップと、NO_x吸蔵材にNO₂を吸蔵する第2ステップとが円滑に行われ、かつNO₂を還元する第3ステップも円滑に行われるため、初期のNO_x浄化性能は従来と同等に維持される。

【0022】つまり、リーン霧囲気においては、排ガス中のNO_xは触媒担持層を通過時に触媒貴金属によって酸化され、生成したNO₂は内部のNO_x吸蔵材に効率良く吸蔵される。そしてストイキ～リッチ霧囲気では、NO_x吸蔵材から放出されたNO₂は、再び触媒担持層を通過する際に、触媒貴金属によって霧囲気中に存在するHC及びCOと反応して、効率よく還元される。これにより初期のNO_x浄化性能は従来と同等に維持される。

【0023】またSO_xはNO_xに比べて拡散速度が小さい。したがって請求項1に記載の排ガス浄化用触媒においては、NO_xは触媒担持層を通過可能であるが、SO_xは触媒担持層を通過することが困難である。したがってリーン霧囲気においては、排ガス中のSO_xは触媒担持層の第2担体に吸着されてコア部まで到達するのが抑制されるが、NO_xは一部が第2担体に吸着されるものの大部分は触媒担持層を通過してコア部のNO_x吸蔵材に吸蔵されると考えられる。

【0024】そしてストイキ～リッチ霧囲気では、SO_xは第2担体から離脱して排出されるため、NO_x吸蔵材の被毒は生じない。一方、NO_xはNO_x吸蔵材から離脱して触媒担持層を通過するが、通過する際に触媒担持層中の触媒貴金属の触媒作用により排ガス中の炭化水素と反応して還元され、浄化されて排出される。すなわち、SO_xは触媒担持層の第1担体でのみ吸着・離脱を繰り返し、下層のコア部に接触するのが抑制されているので、NO_x吸蔵材の硫黄被毒を抑制することができる。

【0025】コア部は、第1担体とNO_x吸蔵材を含んで構成されている。NO_x吸蔵材は、第1担体に単に担持されてもよいが、第1担体とともに結晶質あるいは非晶質の複合酸化物として複合化されていることが望ましい。こうすることによりNO_x吸蔵材が原子レベルで高分散されるため、NO_x吸蔵能が一層向上する。コア部中の

NO_x吸蔵材の含有量としては、第1担体1モルに対して0.05～10モルの範囲とすることが望ましい。0.05モル未満ではNO_x吸蔵能の発現が困難であり、10モルを超えて含有すると耐熱性が低下するようになる。またコア部の粒径は、0.1～10μmの範囲が好ましい。粒径が0.1μmより小さいと層状構造となりにくく、10μmより大きくなると吸蔵材の利用効率が低下する。

【0026】第1担体としては、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカ、シリカーアルミナ、シリカーチタニア、ゼオライトなどから選択して用いることができる。このうちの一種でもよいし複数種類を混合あるいは複合化して用いることもできる。NO_x吸蔵材は、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。中でもアルカリ度が高くNO_x吸蔵能の高いアルカリ金属及びアルカリ土類金属の少なくとも一方を用いるのが好ましい。

【0027】アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムが例示される。アルカリ土類金属とは周期表2A族元素をいい、バリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムなどが例示される。また希土類元素としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、ジスプロシウム、イッタルビウムなどが例示される。

【0028】ところで、NO_x吸蔵材の硫黄被毒を一層抑制するためには、第1担体としてチタニア(TiO₂)とアルミナ(Al₂O₃)とを併用した担体を用いることが望ましい。アルミナにチタニアを添加することにより、NO_x吸蔵材への硫黄酸化物の付着が一層抑制されるとともに、排ガス霧囲気がリーンからストイキ又はリッチに変動したときのNO_x吸蔵材と硫黄酸化物との反応生成物の分解・脱離が促進されるため、硫黄被毒されたNO_x吸蔵材のNO_x吸蔵能が復活し易い。

【0029】しかしながら、アルミナとチタニアとを単に混合しただけの第1担体では、排ガス霧囲気がリーンからストイキ又はリッチに変動したときのNO_x吸蔵材と硫黄酸化物との反応生成物の分解促進効果は充分ではなく、排ガス温度が600℃程度の高温耐久試験時には第1担体に劣化が生じて耐久性に不足する場合がある。このような不具合を抑制するには、アルミナとチタニアとの複合酸化物から第1担体を形成することが望ましい。これにより耐久性が一層向上し、NO_x吸蔵材の硫黄被毒が一層抑制される。

【0030】第1担体をアルミナとチタニアとの複合酸化物から構成する場合には、モル比でTiO₂/Al₂O₃=1/2～1/9の範囲とすることが望ましい。チタニアの量がこの範囲より少ないとチタニアを添加した効果が小さくNO_x浄化能が低下し、チタニアの量がこの範囲を超えると耐熱性が低下するためかNO_x浄化能が低下する。特に望ましい範囲はTiO₂/Al₂O₃=1/4～1/9である。

【0031】触媒担持層は第2担体と触媒貴金属とから構成される。第2担体としては、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカ、シリカーアルミナ、シリカーチタニア、ゼオライトなどから選択して用いることができる。このうちの一種でもよいし複数種類を混合あるいは複合化して用いることもできる。 SO_2 を吸着し易く、かつ吸着した SO_2 が脱離し易いものが特に望ましく、アルミナが最も望ましい。なお第1担体と第2担体とは、同一材質であってもよいし異材質であってもよい。

【0032】触媒担持層は、アルミナのみから構成してもよいし、チタニアやジルコニアなどを単独酸化物であるいはアルミナと複合化して含むこともできる。さらに、 CeO_2 、 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ を含ませることもできる。これにより触媒貴金属のシントリシングが一層抑制され、耐熱性が一層向上する。チタニアやジルコニアなどの含有量は、触媒担持層に0.01～70重量%程度が好ましい。チタニアやジルコニアなどが0.01重量%より少ないと効果が不十分となり、70重量%より多くなると担体の耐熱性が不十分となる。

【0033】また触媒担持層に遷移金属を含むことも好ましい。遷移金属を含むことにより SO_2 の吸着・離脱が一層活発となり、その結果 NO_x 吸収材と SO_2 とが接触する機会が一層減少するため、 NO_x 吸収材の硫黄被毒を一層抑制することができる。このような遷移金属としては、ニッケル、バナジウム、鉄などが例示され、その含有量はアルミナ層に1～50重量%程度が好ましい。遷移金属が1重量%より少ないと効果が不十分となり、50重量%より多くなると耐熱性が不十分となる。

【0034】一方、触媒貴金属としては、Pt、Rh、パラジウム(Pd)、銀(Ag)、金(Au)、イリジウム(Ir)などが例示される。この触媒貴金属の担持量は、触媒貴金属が0.5～20重量%の範囲で任意に選択することができる。触媒貴金属の担持量が0.5重量%より少ないと NO_x 净化性能が低下して実用的ではなく、20重量%より多く担持しても NO_x 净化性能が飽和するとともにコストの高騰を招く。特に望ましい担持量は、1～10重量%である。

【0035】触媒貴金属は、触媒担持層に担持された状態で存在していてもよいが、第2担体と複合化された状態で触媒担持層に複合担持されていることが望ましい。このようにすれば触媒貴金属が原子レベルで第2担体中に均一に分散した状態となるため、触媒貴金属の移動が防止されシントリシングが抑制される。したがって耐熱性が向上し、耐久試験後も触媒貴金属の比表面積を大きく維持できるため NO_x 净化性能が向上する。

【0036】そして触媒貴金属は触媒担持層にのみ担持又は複合担持され、 NO_x は必ず触媒担持層を通過して出入りするため、担持された触媒貴金属全てが NO_x の還元に寄与する。したがって含まれている触媒貴金属を有効に利用することができる。Ptのシントリシングを一層抑制

するためにRhを共存させることができることが知られているが、本発明においてもPtとともにRhを担持させることができる。Rhは触媒担持層にPtと共に担持させてもよいし、コア部に NO_x 吸収材と共に担持させてもPtのシントリシングを抑制する効果が得られる。

【0037】コア部と触媒担持層の構成比率は、請求項2に記載のように、重量比でコア部：触媒担持層=1：2～8：1の範囲が好ましい。触媒担持層の比率がこの範囲より少ないと、所定量の触媒貴金属を担持した場合に触媒貴金属が高密度となり、かつ NO_x 吸収材と触媒貴金属との距離が近接しすぎるために、触媒貴金属のシントリシングが促進されるようになる。また触媒担持層の比率がこの範囲より多いと、触媒貴金属が低密度となって第2担体中に埋没し、触媒貴金属の露出面積が低下することにより NO_x 净化性能が低下するようになる。

【0038】さらに、触媒担持層の厚さがあまり薄いと、 SO_2 が触媒担持層を通過して NO_x 吸収材と接触する確率が高くなるため好ましくない。またあまり厚くなりすぎると、 NO_x の通過も困難となって NO_x 吸収材への吸収が困難となる。したがって触媒担持層の厚さには最適範囲があり、コア部の粒径の1/100～1/2程度の範囲が好ましい。

【0039】本発明の排ガス浄化用触媒を形成する請求項7に記載の排ガス浄化用触媒の製造方法では、先ずコア形成工程において、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の少なくとも一方から選ばれる NO_x 吸収元素の塩と第1の金属のアルコキシドとが混合され、加熱により溶液とされる。この溶液に水を加えることで加水分解が生じ、ゾルゲル反応により第1の金属が NO_x 吸収元素を取り込んだ形のゲルが生成する。このゲルを乾燥後粉碎し、それを焼成することにより NO_x 吸収元素と第1の金属との複合酸化物となるコア部粉末が形成される。

【0040】第1の金属としては、Al、Ti、Si、Zrなどが例示される。またアルカリ金属及びアルカリ土類金属としては、前述した元素が例示される。次の担持層形成工程では、第2の金属のアルコキシドと貴金属イオンを含む溶液とコア部粉末とを混合し、加水分解後焼成することでコア部粉末表面に貴金属と第2の金属とが複合化した触媒担持層が形成される。

【0041】第2の金属としては、Al、Ti、Si、Zrなどが例示される。また貴金属イオンを構成する貴金属としては、前述した触媒貴金属が例示される。そして担持層形成工程では、加水分解によるゾルゲル反応により、第2の金属がコア部粉末表面に貴金属イオンを取り込んだ形で析出する。これを乾燥・焼成することにより、コア部粉末表面に貴金属と第2の金属とが複合化した触媒担持層が形成される。

【0042】担持層形成工程では、例えば水分の存在しない系で第2の金属のアルコキシドと貴金属イオンとを含む溶液を調製し、コア部粉末を添加した後水を加える

ことで加水分解反応が生じる。このとき、コア部粉末表面の吸着水のみを水分源とすることもできるが、この場合には形成される触媒担持層の厚さがきわめて薄くなるため、触媒貴金属のシントアーリングが生じ易くなり好ましくない。したがって第2の金属のアルコキシドと貴金属イオンとを含む溶液にコア部粉末を混合した後、加水分解反応に必要十分な水分を添加することが望ましい。

【0043】また請求項8に記載されたように、コア部粉末と第2の金属のアルコキシドとを含む溶液に貴金属イオンを含む水溶液を添加して加水分解することも好ましい。本発明の製造方法によれば、NO_x吸蔵元素と第1の金属とが原子レベルで高分散したコア部粉末を容易かつ確実に形成することができ、かつ貴金属と第2の金属とが原子レベルで高分散した触媒担持層をコア部粉末表面に容易かつ確実に形成することができる。

【0044】そして得られた触媒粉末は、コーディエライトやメタルから形成されたハニカム形状の担体基材やペレット形状の担体基材に付着させてコート層を形成することで、排ガス浄化用触媒として用いられる。場合によっては、得られた触媒粉末のみからペレット形状などに形成することもできる。

【0045】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

(実施例1) 図1に本実施例の排ガス浄化用触媒の概念的な断面図を示す。この排ガス浄化用触媒は触媒粉末1の集合体よりなり、触媒粉末1はコア部10と、コア部10表面に形成されたアルミナ層11とから構成されている。コア部10はアルミナからなり、NO_x吸蔵材としてのBaが担持されている。またアルミナ層11には、触媒貴金属としてのPtが担持されている。

【0046】以下、この排ガス浄化用触媒の製造方法を説明して構成の詳細な説明に代える。 γ -アルミナ粉末に所定濃度の酢酸バリウム水溶液の所定量を含浸させ、120°Cで12時間乾燥し500°Cで1時間焼成して、アルミナにBaを担持したコア部粉末を形成した。Baはコア部粉末中に20重量%含まれている。

【0047】一方、Al(0-secC₄H₉)₃を2-プロパノールに0.05モル/Lとなるように溶解した溶液を調製した。この溶液の所定量中に上記コア部粉末の所定量を混合し、室温で1時間攪拌後、濾過・洗浄し、120°Cで12時間乾燥後500°Cで1時間焼成して、ゾル・ゲル法によりコア部粉末表面にアルミナ層を形成した。そして、得られたアルミナ層をもつコア部粉末に所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液の所定量を含浸し、Ptを含浸担持した。Ptの担持量は1.45重量%である。得られた触媒粉末から定法によりペレットを作製し、本実施例の排ガス浄化用触媒とした。

【0048】(実施例2) 2-プロパノール中にAl(0-secC₄H₉)₃を0.05モル/Lと、硝酸ニッケルを0.01モル/L

溶解した溶液を調製し、この溶液の所定量中に実施例1にて形成されたものと同様のコア部粉末の所定量を混合して、室温で1時間攪拌後、濾過・洗浄し、120°Cで12時間乾燥後500°Cで1時間焼成して、ゾル・ゲル法によりコア部粉末表面にアルミナ層を形成した。

【0049】そして、得られたアルミナ層をもつコア部粉末に所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液の所定量を含浸し、Ptを含浸担持した。Ptの担持量は1.41重量%である。得られた触媒粉末から定法によりペレットを作製し、本実施例の排ガス浄化用触媒とした。

(実施例3) 2-プロパノール中にAl(0-secC₄H₉)₃を0.05モル/Lと、Ti(0-secC₄H₉)₃を0.01モル/L溶解した溶液を調製し、この溶液の所定量中に実施例1にて形成されたものと同様のコア部粉末の所定量を混合して、室温で1時間攪拌後、濾過・洗浄し、120°Cで12時間乾燥後500°Cで1時間焼成して、ゾル・ゲル法によりコア部粉末表面にアルミナ層を形成した。

【0050】そして、得られたアルミナ層をもつコア部粉末に所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液の所定量を含浸し、Ptを含浸担持した。Ptの担持量は1.46重量%である。得られた触媒粉末から定法によりペレットを作製し、本実施例の排ガス浄化用触媒とした。

(実施例4) 2-プロパノール中にAl(0-secC₄H₉)₃を0.05モル/Lと、塩化白金酸を0.05モル/L溶解した溶液を調製し、この溶液の所定量中に実施例1にて形成されたものと同様のコア部粉末の所定量を混合して、室温で1時間攪拌後、濾過・洗浄し、120°Cで12時間乾燥後500°Cで1時間焼成して、ゾル・ゲル法によりPtを複合担持したアルミナ層をコア部粉末表面に形成し、Ptが1.5重量%複合担持された触媒粉末を調製した。

【0051】そして、得られた触媒粉末から定法によりペレットを作製し、本実施例の排ガス浄化用触媒とした。

(実施例5) 2-プロパノール中にAl(0-secC₄H₉)₃を0.05モル/Lと、塩化白金酸を0.05モル/L、さらにTi(0-secC₄H₉)₃を0.01モル/L溶解した溶液を調製し、この溶液の所定量中に実施例1にて形成されたものと同様のコア部粉末の所定量を混合して、室温で1時間攪拌後、濾過・洗浄し、120°Cで12時間乾燥後500°Cで1時間焼成して、ゾル・ゲル法によりPtを複合担持したアルミナ層をコア部粉末表面に形成し、Ptが1.5重量%複合担持された触媒粉末を調製した。

【0052】そして、得られた触媒粉末から定法によりペレットを作製し、本実施例の排ガス浄化用触媒とした。

(実施例6) バリウムアルコキシドとAl(0-secC₄H₉)₃の混合プロパノール溶液から、ゾル・ゲル法によりBaO·4Al₂O₃なる組成の複合酸化物によるコア部粉末を調製した。

【0053】一方、Al(0-secC₄H₉)₃を2-プロパノールに

0.05モル／Lとなるように溶解した溶液を調製した。この溶液の所定量中に上記コア部粉末の所定量を混合し、室温で1時間攪拌後、濾過・洗浄し、120°Cで12時間乾燥後500°Cで1時間焼成して、ゾル・ゲル法によりコア部粉末表面にアルミナ層を形成した。そして、得られたアルミナ層をもつコア部粉末に所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液の所定量を含浸し、Ptを含浸担持した。Ptの担持量は1.40重量%である。得られた触媒粉末から定法によりペレットを作製し、本実施例の排ガス浄化用触媒とした。

【0054】(比較例1)実施例1にて形成されたものと同様のコア部粉末に所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液の所定量を含浸し、Ptを含浸担持した。Ptの担持量は1.5重量%である。得られた触媒粉末から定法によりペレットを作製し、本比較例の排ガス浄化用触媒とした。

*

* 【0055】(評価試験)上記した各実施例及び比較例のペレットをモデルガス耐久装置に装着し、表1に示すリーンモデルガス(空燃比A/F=21)とリッチモデルガス(空燃比A/F=12)を、入ガス温度350°C、空間速度10万hr⁻¹の条件で流し、リーン時のHC、CO及びNO_x浄化率をそれぞれ測定して初期浄化率とした。

【0056】また表1に示すリーンモデルガスを4分間と、リッチモデルガスを30秒間交互に流すのを、入りガス温度700°C、SV=10万hr⁻¹で20時間行う耐久試験を行った。その後初期浄化率と同様にHC、CO及びNO_x浄化率を測定し、熱処理後の浄化率とした。結果を表2に示す。なお、浄化率は次式により算出した。
 浄化率(%) = 100 × (入ガス中成分量 - 出ガス中成分量) / 入ガス中成分量

【0057】

【表1】

	CO %	C ₃ H ₈ ppmC	CO ₂ %	H ₂ O %	NO ppm	O ₂ %	SO ₂ ppm	N ₂
リーン	0.1	2000	10.0	10	500	6.5	3000	残部
リッチ	5	3000	12.0	10	500	0	3000	残部

【0058】

※※【表2】

	アルミナ層	コア部	初期浄化率(%)			耐久後浄化率(%)		
			HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x
実施例1	Pt担持	Ba担持	9.6	9.9	9.0	6.8	7.0	5.7
実施例2	Ni複合+Pt担持	Ba担持	9.8	9.9	9.1	6.7	7.1	7.2
実施例3	Ti複合+Pt担持	Ba担持	9.8	9.9	8.9	6.9	7.0	7.1
実施例4	Pt複合	Ba担持	9.7	9.8	9.0	8.0	8.2	6.0
実施例5	Ti複合+Pt複合	Ba担持	9.7	9.9	9.0	8.7	9.0	7.4
実施例6	Pt担持	Ba複合	9.6	9.9	9.1	7.0	7.1	5.8
比較例1	—	Ba担持 Pt担持	9.8	9.9	9.3	6.9	7.0	2.9

(評価)表2より、比較例1の触媒は各実施例の触媒に比べて耐久後のNO_x浄化率が低く、各実施例の触媒は比較例に比べて高いNO_x浄化率を示している。これはBaとアルミナからなる担体にPtを含むアルミナ層を設けた効果であることが明らかである。

【0059】そして実施例1と実施例2～3の比較より、アルミナ層にNi又はTiを複合することにより耐久後のNO_x浄化率が一層向上していることがわかる。また実施例1～3と実施例4～5の比較より、アルミナ層にPtを複合化することにより耐久後のHC及びCO浄化率が大き

く向上するとともにNO_x浄化率も僅かながら向上し、Ptのシンタリングが防止された効果が得られている。

【0060】(実施例7) 図2に本実施例の排ガス浄化用触媒の概念的な断面図を示す。この排ガス浄化用触媒は触媒粉末2の集合体よりなり、触媒粉末2はコア部20と、コア部20表面に形成された触媒担持層21とから構成されている。コア部20はアルミナからなり、NO_x吸蔵材としてのBaが担持されている。また触媒担持層21はPtが複合化されたアルミナから構成されている。

【0061】以下、この排ガス浄化用触媒の製造方法を説明して構成の詳細な説明に代える。

<コア部粉末の形成>平均粒径10μmの活性アルミナ粉末100gに所定濃度の酢酸バリウム水溶液の所定量を含浸させ、110℃で3時間乾燥後、500℃で2時間焼成しBaを担持してコア部粉末20を形成した。コア部粉末20中のBaの担持量は、アルミナ100g当たり0.1モルである。

【0062】<触媒担持層の形成>次に、ステンレス容器中に所定量のイソプロピルアルコールを入れ、トリイソプロポキシアルミニウムAl(OC₃H₇)₃をAl₂O₃換算で100gとなるように混合溶解し、そこへ上記で得られた*

*コア部粉末を100g混合してよく攪拌分散させ、80℃で白金アンミン水酸塩水溶液を滴下した。これによりトリイソプロポキシアルミニウムが加水分解し、Ptを含むアルミナからなるゲルがコア部粉末表面に形成された。これを加熱して溶媒を蒸発させ、窒素ガス雰囲気中で仮焼後、大気中500℃で3時間焼成して、コア部粉末表面に触媒担持層21を形成した。

【0063】触媒担持層21はコア部20に対して重量比で1/1に形成され、触媒担持層21中にはアルミナ100g当たり2gのPtが複合化されている。つまり得られた触媒粉末においては、触媒粉末200g当たりにBaが0.1モル担持され、Ptが2g複合担持されていることになる。

<触媒の調製>上記触媒粉末を用い、定法により直径2～3mmのペレット形状に成形してペレット触媒を調製した。

【0064】<評価試験>得られたペレット触媒を評価試験装置内にそれぞれ配置し、表3に示すモデルガスをリッチ1分間、リーン4分間で切り換ながら、入りガス温度700℃で交互に7時間流す耐久試験を行った。

【0065】

【表3】

雰囲気	A/F	NO ppm	CO %	C ₃ H ₈ ppmC	O ₂ %	CO ₂ %	H ₂ O %	N ₂
リーン	21	500 ppm	0.1 %	2000 ppmC	6.5 %	10 %	10 %	残部
リッチ	14.5	500 ppm	0.6 %	2000 ppmC	0.4 %	10 %	10 %	残部

その後、耐久試験前の初期と耐久試験後のペレット触媒について、上記のリーンモデルガス中にて、入りガス温度300℃における触媒入りガス中のNO濃度と触媒出ガス中のNO濃度の差から、それぞれのNO_x浄化率を測定した。結果を表4に示す。

【0066】(実施例8) 実施例7と同様にして、アルミナ粉末150gにBaを0.1モル担持してコア部粉末を調製した。またトリイソプロポキシアルミニウムAl(OC₃H₇)₃をAl₂O₃換算で50gとなるように混合溶解したこと以外は実施例7と同様にして触媒担持層を形成した。つまり、コア部と触媒担持層の重量比をコア部：触媒担持層=3:1としたこと以外は実施例7と同様にして触媒粉末を調製した。この触媒粉末200g当たり、Ptは2g複合担持され、Baは0.1モル担持されている。そして実施例7と同様に初期と耐久後のNO_x浄化率を測定し、結果を表4に示す。

【0067】(実施例9) 実施例7と同様にして、アルミナ粉末250gにBaを0.15モル担持してコア部粉末を調製した。またトリイソプロポキシアルミニウムAl(OC₃H₇)₃をAl₂O₃換算で50gとなるように混合溶解したこと

以外は実施例7と同様にして触媒担持層を形成した。つまり、コア部と触媒担持層の重量比をコア部：触媒担持層=5:1としたこと以外は実施例7と同様にして触媒粉末を調製した。この触媒粉末200g当たり、Ptは2g複合担持され、Baは0.1モル担持されている。そして実施例7と同様に初期と耐久後のNO_x浄化率を測定し、結果を表4に示す。

【0068】(実施例10) 酢酸バリウムの代わりに酢酸カリウムを所定量用い、実施例7と同様にしてアルミナ粉末150gに0.1モルのKを担持したコア部粉末を形成した。またトリイソプロポキシアルミニウムAl(OC₃H₇)₃をAl₂O₃換算で50gとなるように混合溶解したこと以外は実施例7と同様にして触媒担持層を形成した。コア部と触媒担持層の重量比は、コア部：触媒担持層=3:1である。触媒粉末200g当たり、Ptは2g複合担持され、Kは0.1モル担持されている。そして実施例7と同様に初期と耐久後のNO_x浄化率を測定し、結果を表4に示す。

【0069】(実施例11) アルミナ粉末の代わりに市販のTiO₂粉末(アナターゼ型、比表面積65m²/g)150gを

用い、実施例7と同様にしてコア部粉末を調製した。コア部粉末150gに対してBaは0.1モル担持された。またトリイソプロポキシアルミニウム $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ を Al_2O_3 換算で50gとなるように混合溶解したこと以外は実施例1と同様にして触媒担持層を形成した。コア部と触媒担持層の重量比は、コア部：触媒担持層=3:1である。この触媒粉末200g当たり、Ptは2g複合担持され、Baは0.1モル担持されている。そして実施例7と同様に初期と耐久後のNO_x浄化率を測定し、結果を表4に示す。

【0070】(実施例12)アルミナ粉末の代わりに市販のZrO₂粉末(比表面積30m²/g)150gを用い、実施例7と同様にしてコア部粉末を調製した。コア部粉末150gに対してBaは0.1モル担持された。またトリイソプロポキシアルミニウム $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ を Al_2O_3 換算で50gとなるように混合溶解したこと以外は実施例7と同様にして触媒担持層を形成した。コア部と触媒担持層の重量比は、コア部：触媒担持層=3:1である。この触媒粉末200g当たり、Ptは2g複合担持され、Baは0.1モル担持されている。そして実施例7と同様に初期と耐久後のNO_x浄化率を測定し、結果を表4に示す。

【0071】(比較例2)所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量を、実施例7で用いたと同様の活性アルミナ粉末200gに含浸させ、110°Cで3時間乾燥後、500°Cで2時間焼成してPtを担持した。Ptの担持量は、アルミナ200gに対して2gである。次に、得られたPt担持アルミナ粉末に所定濃度の酢酸バリウム水溶液の所定量を含浸させ、110°Cで3時間乾燥後、500°Cで2時間焼成しBaを担持して触媒粉末を調製した。Baは触

媒粉末200g当たり0.1モル担持された。

【0072】得られた触媒粉末を用いて実施例7と同様にペレット触媒を調製し、同様に初期と耐久後のNO_x浄化率を測定した。結果を表4に示す。

(参考例1)実施例7と同様にして、アルミナ粉末50gにBaを0.1モル担持してコア部粉末を調製した。またトリイソプロポキシアルミニウム $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ を Al_2O_3 換算で150gとなるように混合溶解したこと以外は実施例7と同様にして触媒担持層を形成した。つまり、コア部と触媒担持層の重量比をコア部：触媒担持層=1:3としたこと以外は実施例7と同様にして触媒粉末を調製した。この触媒粉末200g当たり、Ptは2g複合担持され、Baは0.1モル担持されている。そして実施例7と同様に初期と耐久後のNO_x浄化率を測定し、結果を表4に示す。

【0073】(参考例2)実施例7と同様にして、アルミナ粉末180gにBaを0.1モル担持してコア部粉末を調製した。またトリイソプロポキシアルミニウム $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ を Al_2O_3 換算で20gとなるように混合溶解したこと

以外は実施例7と同様にして触媒担持層を形成した。つまり、コア部と触媒担持層の重量比をコア部：触媒担持層=9:1としたこと以外は実施例7と同様にして触媒粉末を調製した。この触媒粉末200g当たり、Ptは2g複合担持され、Baは0.1モル担持されている。そして実施例1と同様に初期と耐久後のNO_x浄化率を測定し、結果を表4に示す。

【0074】

【表4】

	触媒粉末の構成			NO _x 净化率 (%)	
	コア部	触媒担持層	比率	初期	耐久後
実施例7	Ba/Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃	1 : 1	62.3	48.6
実施例8	Ba/Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃	3 : 1	70.9	55.6
実施例9	Ba/Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃	5 : 1	66.8	52.4
実施例10	K/Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃	3 : 1	75.4	58.2
実施例11	Ba/TiO ₂	Pt/Al ₂ O ₃	3 : 1	66.3	55.6
実施例12	Ba/ZrO ₂	Pt/Al ₂ O ₃	3 : 1	65.9	52.7
比較例2	Pt, Ba/Al ₂ O ₃	—	—	64.1	32.3
参考例1	Ba/Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃	1 : 3	56.5	21.5
参考例2	Ba/Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃	9 : 1	60.0	30.9

(評価) 従来の触媒である比較例2では、初期のNO_x 净化率は比較的良好であるが、耐久後のNO_x 净化率の低下が著しい。これに対し実施例7～12の触媒では、NO_x 净化率の低下度合いが小さく、耐久後も比較的高いNO_x 净化率が維持されていることがわかる。これは、NO_x 吸収材をコア部に担持し、Ptを触媒担持層に担持したことによる効果であることが明らかであり、耐久時にPtがシンターリングするのが抑制されたことによる効果と考えられる。

【0075】一方、参考例1の触媒は、基本的には実施例と同様の構成であるが、初期及び耐久後のNO_x 净化率が低くなっている。これは、参考例1ではBaを含むコア部が相対的に少なくなり、かつPtとの距離が離れすぎたために、NO_x 吸収反応が充分進まず初期のNO_x 净化率が低くなったものと考えられる。また耐久後のNO_x 净化率の低下度合いが大きいのは、コア部とBaの反応による劣化と考えられる。

【0076】また参考例2の触媒も基本的には実施例と同様の構成であるが、やはり初期及び耐久後のNO_x 净化率が低くなっている。これは、参考例2ではPtを担持した粒子が相対的に少なくなり、NO_x の酸化反応とNO_x 吸収反応の両方が円滑に進行しなかったため初期のNO_x 净化率が低くなったものと考えられる。また耐久後のNO_x 净化率の低下度合いが大きいのは、Ptのシンターリングにより劣化したものと考えられる。

【0077】なお本実施例では、アルミニウムアルコキシドの溶液中にコア部粉末を分散させてPt塩の水溶液を

添加することにより加水分解する方法を用いたが、イオン交換水で加水分解した後、従来のように吸着担持法あるいは含浸担持法などによりPtを担持することもできる。この場合は、Ptはコア部にも一部担持されることとなるが、表面の触媒担持層の寄与が大きいため実施例とほぼ同様の効果が得られることがわかっている。

【0078】(実施例13) 図3に本実施例の排ガス浄化用触媒の概念的な断面図を示す。この排ガス浄化用触媒は触媒粉末3の集合体よりなり、触媒粉末3はコア部30と、コア部30表面に形成された触媒担持層31とから構成されている。コア部30はK₂O, TiO₂ 及び Al₂O₃ の複合酸化物からなり、触媒担持層31はPtが複合化されたアルミナから構成されている。

【0079】以下、この排ガス浄化用触媒の製造方法を説明して構成の詳細な説明に代える。

<コア形成工程>ステンレス容器に所定量のイソプロピルアルコールを入れ、トリイソプロポキシアルミニウム Al(O₂C₂H₅)₃ を Al₂O₃ 換算で39.9 g となるように投入した。次に、酢酸カリウムを K₂O 換算で18.8 g、チタン酸テトライソプロポキシド Ti(O₂C₂H₅)₄ を TiO₂ 換算で31.3 g となるよう投入した。

【0080】この溶液は80℃に加熱され、攪拌・溶解後、所定量のイオン交換水で加水分解され、ゾルーゲル化・乾燥・粉碎・焼成(500℃)工程を経てコア部粉末を得た。コア部粉末は、K₂O, TiO₂ 及び Al₂O₃ がモル比で 0.4:1:1 の割合の組成の複合酸化物から構成されている。

＜担持層形成工程＞ステンレス容器に所定量のイソプロピルアルコールを入れ、トライソプロポキシアルミニウム $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ を Al_2O_3 換算で50 gと、コア部粉末50 gとを投入した。

【0081】次に、この溶液を攪拌しながら80℃に加熱し、トリイソプロポキシアルミニウムを溶解した後、1.1gのPtに相当するPt化合物（Ptアンミン水塩）を溶解した水溶液で加水分解し、ゾルーゲル化・乾燥・粉碎・焼成（500℃）工程を経て、コア部表面にPt-Al₂O₃複合体からなる触媒担持層を形成し、実施例13の触媒粉末を得た。コア部と触媒担持層との比率は、重量比で1：1である。

＜触媒化＞得られた触媒粉末を定法でスラリー化し、直径30mm、長さ50mmのコージェライト製モノリス担体にウォッシュコートを施し、500℃で1時間焼成して、モノリ*

	HC ppmC	CO %	NO ppm	SO ₂ ppm	CO ₂ %	O ₂ %	H ₂ O %	N ₂
耐久用リーンガス	2000	0.60	500	600	10	6.50	10	残部
耐久用リッチガス	2000	0.10	500	600	10	0.40	10	残部
評価用リーンガス	2000	0.60	500	0	10	6.50	10	残部
評価用リッチガス	2000	0.10	500	0	10	0.40	10	残部

(実施例14) 実施例13と同様に、イソプロピルアルコール中に Al_2O_3 換算で 51.1 g となる量のトリイソプロポキシアルミニウム、 K_2O 換算で 18.8 g となる量の酢酸カリウム、 TiO_2 換算で 20 g となる量のチタンテトライソプロポキシドを投入し、同様にして K_2O 、 TiO_2 及び Al_2O_3 がモル比で 0.8:1:2 の組成のコア部粉末を得た。

【0084】このコア部粉末を用い、実施例13と同様にしてPt-Al₂O₃からなる触媒担持層を形成した。コア部と触媒担持層との比率は、重量比で1:1である。得られた触媒粉末を用いて実施例13と同様にモノリス触媒を調製し、同様にして耐久試験を行った。そして耐久試験後のモノリス触媒について、実施例13と同様にしてNO_x浄化率を測定し、結果を表6に示す。

【0085】(実施例15) 実施例13と同様に、イソプロピルアルコール中に Al_2O_3 換算で 59.5 g となる量のトリイソプロポキシアルミニウム、 K_2O 換算で 18.8 g となる量の酢酸カリウム、 TiO_2 換算で 11.7 g となる量のチタンテトライソプロポキシドを投入し、同様にして K_2O 、 TiO_2 及び Al_2O_3 がモル比で 1.4:1:4 の組成のコア部粉末を得た。

【0086】このコア部粉末を用い、実施例13と同様にしてPt-Al₂O₃からなる触媒担持層を形成した。コア部と触媒担持層との比率は、重量比で1:1である。得られ

* 斜触媒を調製した。コート量は担体容積 1 L 当たり 180 g であり、Pt 搾持量は担体容積 1 L 当たり 2 g となる。

く、**モノリス触媒による耐久試験**を行なった。
 <試験>得られたモノリス触媒は、表5に示すモデルガスによる耐久試験に供された。耐久試験は、入りガス温度 700°Cで、モノリス触媒にリーンガスとリッチガスを4min/1minの割合で交互に合計4時間導入した。

【0082】耐久試験後のモノリス触媒について、表5に示すモデルガスによりNO_x浄化率が測定された。NO_x浄化率の測定は、入りガス温度300°Cで、モノリス触媒にリーンガスとリッチガスを2min/2minの割合で交互に導入し、リーン時のNO_x浄化率を測定した。結果を表6に示す。

[0083]

【卷5】

た触媒粉末を用いて実施例13と同様にモノリス触媒を調製し、同様にして耐久試験を行った。そして耐久試験後のモノリス触媒について、実施例13と同様にしてNO_x浄化率を測定し、結果を表6に示す。

【0087】(実施例16) 実施例13と同様に、イソプロピルアルコール中に Al_2O_3 換算で 63 g となる量のトリイソプロポキシアルミニウム、 K_2O 換算で 18.8 g となる量の酢酸カリウム、 TiO_2 換算で 8.2 g となる量のチタンテトライソプロポキシドを投入し、同様にして K_2O 、 TiO_2 及び Al_2O_3 がモル比で 2:1:6 の組成のコア部粉末を得た。

【0088】このコア部粉末を用い、実施例13と同様にしてPt-Al₂O₃からなる触媒担持層を形成した。コア部と触媒担持層との比率は、重量比で1:1である。得られた触媒粉末を用いて実施例13と同様にモノリス触媒を調製し、同様にして耐久試験を行った。そして耐久試験後のモノリス触媒について、実施例13と同様にしてNO_x浄化率を測定し、結果を表6に示す。

【0089】(実施例17) 実施例13と同様に、イソプロピルアルコール中に Al_2O_3 換算で 65.5 g となる量のトリイソプロポキシアルミニウム、 K_2O 換算で 13.4 g となる量の酢酸カリウム、 TiO_2 換算で 5.7 g となる量のチタンテトライソプロポキシドを投入し、同様にして K_2O 、 TiO_2 及び Al_2O_3 がモル比で 2:1:9 の組成のコア部粉末を得

た。

【0090】このコア部粉末を用い、実施例13と同様にしてPt-Al₂O₃からなる触媒担持層を形成した。コア部と触媒担持層との比率は、重量比で1:1である。得られた触媒粉末を用いて実施例13と同様にモノリス触媒を調製し、同様にして耐久試験を行った。そして耐久試験後のモノリス触媒について、実施例13と同様にしてNO_x浄化率を測定し、結果を表6に示す。

【0091】(実施例18) 実施例13と同様に、イソプロピルアルコール中にAl₂O₃換算で66.8gとなる量のトリイソプロポキシアルミニウム、K₂O換算で10gとなる量の酢酸カリウム、TiO₂換算で4.4gとなる量のチタンテトライソプロポキシドを投入し、同様にしてK₂O、TiO₂及びAl₂O₃がモル比で2:1:12の組成のコア部粉末を得た。

【0092】このコア部粉末を用い、実施例13と同様にしてPt-Al₂O₃からなる触媒担持層を形成した。コア部と触媒担持層との比率は、重量比で1:1である。得られた触媒粉末を用いて実施例13と同様にモノリス触媒を調製し、同様にして耐久試験を行った。そして耐久試験後のモノリス触媒について、実施例13と同様にしてNO_x浄化率を測定し、結果を表6に示す。

【0093】(実施例19) 実施例13と同様に、イソプロピルアルコール中にAl₂O₃換算で59.5gとなる量のトリイソプロポキシアルミニウム、K₂O換算で18.8gとなる量の酢酸カリウム、TiO₂換算で11.7gとなる量のチタンテトライソプロポキシドを投入し、同様にしてK₂O、TiO₂及びAl₂O₃がモル比で1.4:1:4の組成のコア部粉末を得た。

【0094】このコア部粉末を用い、実施例13と同様にしてPt-Al₂O₃からなる触媒担持層を形成した。コア部と触媒担持層との比率は、重量比で1:2である。得られた触媒粉末を用いて実施例13と同様にモノリス触媒を調製し、同様にして耐久試験を行った。そして耐久試験後のモノリス触媒について、実施例13と同様にしてNO_x浄化率を測定し、結果を表6に示す。

【0095】(実施例20) 実施例13と同様に、イソプロピルアルコール中にAl₂O₃換算で59.5gとなる量のトリイソプロポキシアルミニウム、K₂O換算で18.8gとなる量の酢酸カリウム、TiO₂換算で11.7gとなる量のチタンテトライソプロポキシドを投入し、同様にしてK₂O、TiO₂及びAl₂O₃がモル比で1.4:1:4の組成のコア部粉末を得た。

【0096】このコア部粉末を用い、実施例13と同様にしてPt-Al₂O₃からなる触媒担持層を形成した。コア部と触媒担持層との比率は、重量比で2:1である。得られた触媒粉末を用いて実施例13と同様にモノリス触媒を調製し、同様にして耐久試験を行った。そして耐久試験後のモノリス触媒について、実施例13と同様にしてNO_x浄化率を測定し、結果を表6に示す。

【0097】(実施例21) 実施例13と同様に、イソプロピルアルコール中にAl₂O₃換算で59.5gとなる量のトリイソプロポキシアルミニウム、K₂O換算で18.8gとなる量の酢酸カリウム、TiO₂換算で11.7gとなる量のチタンテトライソプロポキシドを投入し、同様にしてK₂O、TiO₂及びAl₂O₃がモル比で1.4:1:4の組成のコア部粉末を得た。

【0098】このコア部粉末を用い、実施例13と同様にしてPt-Al₂O₃からなる触媒担持層を形成した。コア部と触媒担持層との比率は、重量比で3:1である。得られた触媒粉末を用いて実施例13と同様にモノリス触媒を調製し、同様にして耐久試験を行った。そして耐久試験後のモノリス触媒について、実施例13と同様にしてNO_x浄化率を測定し、結果を表6に示す。

【0099】(実施例22) 実施例13と同様に、イソプロピルアルコール中にAl₂O₃換算で59.5gとなる量のトリイソプロポキシアルミニウム、K₂O換算で18.8gとなる量の酢酸カリウム、TiO₂換算で11.7gとなる量のチタンテトライソプロポキシドを投入し、同様にしてK₂O、TiO₂及びAl₂O₃がモル比で1.4:1:4の組成のコア部粉末を得た。

【0100】このコア部粉末を用い、実施例13と同様にしてPt-Al₂O₃からなる触媒担持層を形成した。コア部と触媒担持層との比率は、重量比で5:1である。得られた触媒粉末を用いて実施例13と同様にモノリス触媒を調製し、同様にして耐久試験を行った。そして耐久試験後のモノリス触媒について、実施例13と同様にしてNO_x浄化率を測定し、結果を表6に示す。

【0101】(実施例23) 実施例13と同様に、イソプロピルアルコール中にAl₂O₃換算で59.5gとなる量のトリイソプロポキシアルミニウム、K₂O換算で18.8gとなる量の酢酸カリウム、TiO₂換算で11.7gとなる量のチタンテトライソプロポキシドを投入し、同様にしてK₂O、TiO₂及びAl₂O₃がモル比で1.4:1:4の組成のコア部粉末を得た。

【0102】このコア部粉末を用い、実施例13と同様にしてPt-Al₂O₃からなる触媒担持層を形成した。コア部と触媒担持層との比率は、重量比で7:1である。得られた触媒粉末を用いて実施例13と同様にモノリス触媒を調製し、同様にして耐久試験を行った。そして耐久試験後のモノリス触媒について、実施例13と同様にしてNO_x浄化率を測定し、結果を表6に示す。

【0103】(実施例24) 実施例13と同様に、イソプロピルアルコール中にAl₂O₃換算で61.0gとなる量のトリイソプロポキシアルミニウムと、TiO₂換算で12gとなる量のチタンテトライソプロポキシドを投入し、同様にしてTiO₂及びAl₂O₃がモル比で1:4の組成の粉末を得た。

【0104】この粉末71.2gを、0.2モルの酢酸カリウムを溶解した水溶液中に投入し、蒸発乾固させて0.2モ

ルのKを担持したコア部粉末を調製した。このコア部粉末を用い、実施例13と同様にしてPt-Al₂O₃からなる触媒担持層を形成した。コア部と触媒担持層との比率は、重量比で1:1である。得られた触媒粉末を用いて実施例13と同様にモノリス触媒を調製し、同様にして耐久試験を行った。そして耐久試験後のモノリス触媒について、実施例13と同様にしてNO_x浄化率を測定し、結果を表6に示す。

【0105】(実施例25) 実施例13と同様に、イソプロピルアルコール中に Al₂O₃換算で71.2gとなる量のトリイソプロポキシアルミニウムと、K₂O換算で10.9gとなる量の酢酸カリウムを投入し、同様にしてK₂O及びAl₂O₃がモル比で1:6の組成のコア部粉末を得た。

【0106】このコア部粉末を用い、実施例13と同様にしてPt-Al₂O₃からなる触媒担持層を形成した。コア部と触媒担持層との比率は、重量比で1:1である。得られた触媒粉末を用いて実施例13と同様にモノリス触媒を調製し、同様にして耐久試験を行った。そして耐久試験後のモノリス触媒について、実施例13と同様にしてNO_x浄化率を測定し、結果を表6に示す。

【0107】(実施例26) 実施例13と同様に、イソプロピルアルコール中に Al₂O₃換算で60gとなる量のトリイソプロポキシアルミニウムと、BaO換算で30gとなる量のジイソプロポキシバリウムを投入し、同様にしてBaO及びAl₂O₃がモル比で1:3の組成のコア部粉末を得た。

【0108】このコア部粉末を用い、実施例13と同様にしてPt-Al₂O₃からなる触媒担持層を形成した。コア部と触媒担持層との比率は、重量比で1:1である。得られた触媒粉末を用いて実施例13と同様にモノリス触媒を調製し、同様にして耐久試験を行った。そして耐久試験後のモノリス触媒について、実施例13と同様にしてNO_x浄化率を測定し、結果を表6に示す。

【0109】(実施例27) 実施例13と同様に、イソプロピルアルコール中に Al₂O₃換算で55.2gとなる量のトリイソプロポキシアルミニウム、BaO換算で27.6gとなる量のジイソプロポキシバリウム、TiO₂換算で7.2gとなる量のチタンテトライソプロポキシドを投入し、同様にしてBaO、TiO₂及びAl₂O₃がモル比で1:0.5:3の組成のコア部粉末を得た。

【0110】このコア部粉末を用い、実施例13と同様にしてPt-Al₂O₃からなる触媒担持層を形成した。コア部と触媒担持層との比率は、重量比で1:1である。得られた触媒粉末を用いて実施例13と同様にモノリス触媒を調製し、同様にして耐久試験を行った。そして耐久試験後のモノリス触媒について、実施例13と同様にしてNO_x浄化率を測定し、結果を表6に示す。

【0111】(実施例28) 市販の活性アルミナ粉末(平均粒径10μm)71.2gを、0.2モルの酢酸カリウムを溶解した水溶液中に投入し、蒸発乾固させて0.2モルのK

を担持した。次にこのK-Al₂O₃粉末をコア部粉末とし、実施例13と同様にしてPt-Al₂O₃からなる触媒担持層を形成した。コア部と触媒担持層との比率は、重量比で1:1である。

【0112】得られた触媒粉末を用いて実施例13と同様にモノリス触媒を調製し、同様にして耐久試験を行った。そして耐久試験後のモノリス触媒について、実施例13と同様にしてNO_x浄化率を測定し、結果を表6に示す。(実施例29)市販の活性アルミナ粉末(平均粒径10μm)とチタニア粉末(平均粒径3μm)とを、TiO₂:Al₂O₃=1:4のモル比で混合した。この混合粉末を0.2モルの酢酸カリウムを溶解した水溶液中に投入し、蒸発乾固させて0.2モルのKを担持した。

【0113】得られた粉末をコア部と粉末とし、実施例13と同様にしてPt-Al₂O₃からなる触媒担持層を形成した。コア部と触媒担持層との比率は、重量比で1:1である。得られた触媒粉末を用いて実施例13と同様にモノリス触媒を調製し、同様にして耐久試験を行った。そして耐久試験後のモノリス触媒について、実施例13と同様にしてNO_x浄化率を測定し、結果を表6に示す。

【0114】(実施例30) 実施例13と同様に、イソプロピルアルコール中に Al₂O₃換算で59.5gとなる量のトリイソプロポキシアルミニウム、K₂O換算で18.8gとなる量の酢酸カリウム、TiO₂換算で11.7gとなる量のチタンテトライソプロポキシドを投入し、同様にしてK₂O、TiO₂及びAl₂O₃がモル比で1.4:1:4の組成のコア部粉末を得た。

【0115】このコア部粉末を、Al₂O₃換算で50gとなる量のトリイソプロポキシアルミニウムを溶解したイソプロピルアルコール中に50g投入して、80°Cで攪拌しながらイオン交換水で加水分解し、ゾルゲル化・乾燥・粉碎・焼成工程を経て、コア部表面に Al₂O₃からなる担持層を形成した。コア部と担持層との比率は、重量比で1:1である。

【0116】次に、担持層が形成されたコア部粉末をジニトロジアンミン白金水溶液に浸漬し、引き上げた後乾燥・焼成して、1.1重量%のPtが担持された触媒粉末を得た。得られた触媒粉末を用いて実施例13と同様にモノリス触媒を調製し、同様にして耐久試験を行った。そして耐久試験後のモノリス触媒について、実施例13と同様にしてNO_x浄化率を測定し、結果を表6に示す。

【0117】(実施例31) 市販の活性アルミナ粉末(平均粒径10μm)60gを、0.2モルの酢酸バリウムを溶解した水溶液中に投入し、蒸発乾固させて0.2モルのBaを担持した。次にこのBa-Al₂O₃粉末をコア部粉末とし、実施例13と同様にしてPt-Al₂O₃からなる触媒担持層を形成した。コア部と触媒担持層との比率は、重量比で1:1である。

【0118】得られた触媒粉末を用いて実施例13と同様にモノリス触媒を調製し、同様にして耐久試験を行っ

た。そして耐久試験後のモノリス触媒について、実施例13と同様にしてNO_x浄化率を測定し、結果を表6に示す。（評価）

* 【0119】
【表6】

*

コア部		触媒担持層	コア部：触媒担持層	耐久後のNO _x 浄化率(%)
構造	TiO ₂ :Al ₂ O ₃	構造		
実施例13 K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1:1	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1:1	32
実施例14 K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1:2	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1:1	40.5
実施例15 K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1:4	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1:1	49.4
実施例16 K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1:6	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1:1	46.4
実施例17 K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1:9	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1:1	42.7
実施例18 K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1:12	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1:1	33.9
実施例19 K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1:4	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1:2	28.5
実施例20 K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1:4	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	2:1	59.2
実施例21 K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1:4	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	3:1	56.5
実施例22 K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1:4	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	5:1	41.8
実施例23 K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1:4	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	7:1	23.6
実施例24 K ₂ O担持/TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合	1:4	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1:1	34.2
実施例25 K ₂ O,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	TiO ₂ なし	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1:1	36.4
実施例26 BaO,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	TiO ₂ なし	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1:1	44.4
実施例27 BaO,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1:6	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1:1	42.7
実施例28 K ₂ O担持/Al ₂ O ₃	TiO ₂ なし	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1:1	22
実施例29 K ₂ O担持/TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 混合	1:4	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1:1	27.3
実施例30 K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1:4	Pt担持/Al ₂ O ₃	1:1	18.1
実施例31 BaO担持/Al ₂ O ₃	TiO ₂ なし	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1:1	24.6

【0120】実施例13～18は、コア部にいずれもK₂O,TiO₂,Al₂O₃を複合化し、触媒担持層にPtを複合化したAl₂O₃を用いたものであるが、TiO₂/Al₂O₃比と耐久性の関係が伺える。すなわち、コア部にTiO₂を含まない実施例28に比べていずれも高いNO_x浄化率を示し、TiO₂の複合化が有効であることが明らかである。またTiO₂/Al₂O₃比が小さい実施例13、及びTiO₂/Al₂O₃比が大きな実施例18では、TiO₂/Al₂O₃比が1:4あるいは1:6の実施例15～16に比べてNO_x浄化率が比較的低い。これは、TiO₂が少ないと複合化した効果が小さく、TiO₂が多すぎると耐熱性が低下するためと考えられる。

【0121】実施例15及び実施例19～23においては、コア部と触媒担持層の比率と耐久性の関係が伺える。すなわちコア部/触媒担持層比が2:1あるいは3:1の実施例20～21でNO_x浄化率はピークを示し、このあたりの比率が最適であることがわかる。実施例15及び実施例19～23においては、コア部はK₂O,TiO₂,Al₂O₃が同一比率で複合化されたものであるので、コア部の比率が大きくなるとNO_x吸蔵材（K）の量も増大するため、その影響によりPtにシンタリングが生じたことが考えられる。また、コア部の比率が大きくなり過ぎると、Ptの担持密度が高くなりすぎてシンタリングし易いことも原因と考えられる。そしてコア部の比率が少ない場合には、Kが不足するだけでなく、触媒担持層が厚くなり過ぎてPtがAl₂O₃に埋没し、Ptの露出面積が低下したために耐久性が低下したものと考えられる。

【0122】そして実施例24と実施例29の比較より、コア部において、TiO₂とAl₂O₃を物理的に混合するよりも複合酸化物とした方が耐久性が向上することがわかる。

また実施例25と実施例28の比較より、Kはコア部に担持されるよりも複合化された方が耐久性が向上することもわかる。この原因は、Kを担持した場合にはコア部表面にKが偏析するが、複合化することによりKは均一に高分散されることによるものと考えられる。

【0123】また実施例30では、NO_x吸蔵材であるKが複合化されているためコア部の構成としては好ましいが、触媒担持層ではPtが吸着担持されている。そのためPtはAl₂O₃表面に高密度で担持されて分散性が低くなつたと考えられ、触媒担持層をPt-Al₂O₃複合体とした実施例15に比べてNO_x浄化率が大きく低下している。なお、実施例26～27では、NO_x吸蔵材としてBaを用いているが、Kの場合と同様に耐久性が向上していることがわかる。しかしBaの場合には、理由は不明であるが、コア部のTiO₂の有無に関わらず耐久性の差はみられなかった。

【0124】
【発明の効果】すなわち本発明の排ガス浄化用触媒によれば、NO_xの酸化によるNO₂の生成と、そのNO₂のNO_x吸蔵材への吸蔵、及びNO_x吸蔵材から放出されたNO₂の還元とが円滑に進行し、リーン霧囲気及びストイキ～リーン霧囲気において高いNO_x浄化性能を両立させることができる。したがってリーンバーンエンジンからの排ガスであってもNO_xを効率よく還元除去することができ、かつ耐久性に優れているため高いNO_x浄化性能を長期間維持することができる。

【0125】さらに本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法によれば、NO_x吸蔵元素と第1の金属とが原子レベルで高分散したコア部粉末を容易かつ確実に形成することができ、かつ貴金属と第2の金属とが原子レベルで高分

散した触媒担持層をコア部粉末表面に容易かつ確実に形成することができるので、上記した本発明の排ガス浄化用触媒を容易に安定して製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の排ガス浄化用触媒の模式的断面図である。

【図2】本発明の第7実施例の排ガス浄化用触媒の模式*

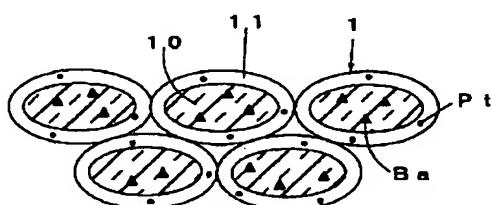
*的断面図である。

【図3】本発明の第13実施例の排ガス浄化用触媒の模式的断面図である。

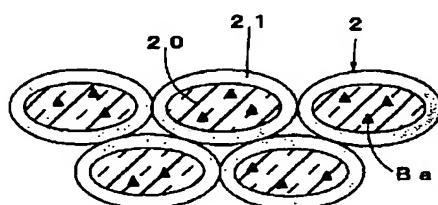
【符号の説明】

1：触媒粉末 10：コア部
(触媒担持層) 11：アルミナ層

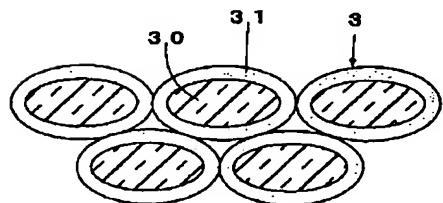
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

B 01 J 23/48
23/89
33/00
35/02

識別記号

Z A B

F I

B 01 J 33/00
35/02
B 01 D 53/36

C

P

Z A B

102 A

102 H

104 A

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-258232
(43)Date of publication of application : 29.09.1998

(51)Int.Cl. B01J 23/58
B01D 53/86
B01D 53/94
B01J 20/04
B01J 23/42
B01J 23/48
B01J 23/89
B01J 33/00
B01J 35/02

(21)Application number : 09-277649 (71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP
(22)Date of filing : 09.10.1997 (72)Inventor : OGURA YOSHITSUGU
YOSHIDA TAKESHI

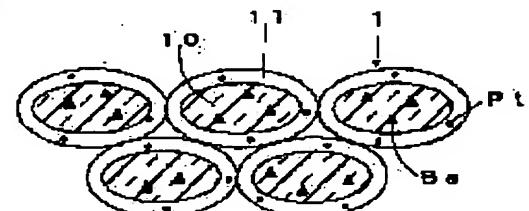
(30)Priority
Priority number : 08303182 Priority date : 14.11.1996 Priority country : JP
09 6572 17.01.1997 JP

(54) CATALYST FOR EXHAUST GAS PURIFICATION AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To further improve the durability by increasing the inhibitive effects upon the poisoning of an occlusion material by sulfur and at the same time, inhibiting the sintering of a catalytic noble metal, in an occlusion reduction-type catalyst.

SOLUTION: This catalyst for exhaust gas purification comprises a core part 10 made up of a first carrier and an NO_x occlusion material contained in the first carrier and a catalyst carrying layer 11 made up of a second carrier and a catalytic noble metal contained in the second carrier and formed on the surface of the core part 10. SO_x is prevented from reaching the core part 10 by the catalyst carrying layer 11 and the sintering of the catalytic noble metal is prevented from occurring as the NO_x occlusion material is separated from the catalytic noble metal.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3640130

[Date of registration] 28.01.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] NOx contained in the 1st support and this 1st support the catalyst support layer which consisted of the core section which consists of occlusion material, and catalyst noble metals contained in the 2nd support and this 2nd support, and was formed in this core section front face -- since -- catalyst for emission gas purification characterized by becoming.

[Claim 2] Said core section and said catalyst support layer are a catalyst for emission gas purification according to claim 1 which is a weight ratio and is characterized by being formed so that it may be set to core section:catalyst support layer =1:2-8:1.

[Claim 3] Said NOx It is the catalyst for emission gas purification according to claim 1 which occlusion material is chosen from either [at least] alkali metal or alkaline earth metal, and is characterized by said 2nd support being a metallic oxide which contains an alumina at least.

[Claim 4] said 1st support -- from the multiple oxide of an alumina and a titania -- becoming -- a mole ratio - - TiO₂/aluminum₂O₃=1 / 2 - 1/9 it is -- catalyst for emission gas purification according to claim 1 characterized by things.

[Claim 5] Said catalyst noble metals are catalysts for emission gas purification according to claim 1 characterized by being compound-ized with said 2nd support.

[Claim 6] Said 1st support and said NOx Occlusion material is a catalyst for emission gas purification according to claim 1 to 5 characterized by constituting the multiple oxide.

[Claim 7] NOx chosen from either [at least] alkali metal or alkaline earth metal Mix the salt of an occlusion element, and the alkoxide of the 1st metal, and it considers as a solution. It is NOx by calcinating after hydrolysis. The core formation process which forms the core section powder which consists of a multiple oxide of an occlusion element and this 1st metal, The support layer formation process which forms in this core section powder front face the catalyst support layer which these noble metals and this 2nd metal compound-ized by mixing the alkoxide of the 2nd metal, the solution containing noble-metals ion, and this core section powder, and calcinating after hydrolysis, The manufacture approach of the catalyst for emission gas purification characterized by becoming more.

[Claim 8] Said support layer formation process is the manufacture approach of the catalyst for emission gas purification according to claim 7 characterized by adding the water solution which contains said noble-metals ion in the solution containing said core section powder and alkoxide of said 2nd metal, and hydrolyzing.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is the optimal NOx for purifying the exhaust gas from a lean burn engine in detail about the catalyst for emission gas purification which purifies the exhaust gas discharged by internal combustion engines, such as an automobile, and its manufacture approach. It is related with the catalyst for emission gas purification and its manufacture approach of an occlusion reduction type.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as a catalyst for emission gas purification of an automobile, it sets to theoretical air fuel ratio (SUTOIKI), and is the oxidation and NOx of CO and HC in exhaust gas. The three way component catalyst returned and purified to coincidence is used. The porosity support layer which becomes the heat-resistant base material which consists of cordierite etc., for example from gamma-alumina as such a three way component catalyst is formed, and the thing which made the porosity support layer support catalyst noble metals, such as platinum (Pt) and a rhodium (Rh), is known widely.

[0003] On the other hand, promising ** of the so-called lean burn which the carbon dioxide in the exhaust gas discharged by internal combustion engines, such as an automobile, (CO₂) is made a problem, and carries out lean combustion in a hyperoxia ambient atmosphere from a viewpoint of earth environmental protection as the solution is carried out in recent years. CO₂ which use of a fuel is reduced in this lean burn in order that fuel consumption may improve, and is that combustion gas Generating can be controlled.

[0004] On the other hand, an air-fuel ratio sets to theoretical air fuel ratio (SUTOIKI), and the conventional three way component catalyst is CO, HC, and NOx in exhaust gas. To coincidence, it oxidizes and returns, it purifies, sets under the hyperoxia ambient atmosphere of the exhaust gas at the time of lean burn, and is NOx. Sufficient purification engine performance is not shown to reduction removal. For this reason, it also sets under a hyperoxia ambient atmosphere and is NOx. Development of the catalyst which can be purified, and a purification system was desired.

[0005] Then, it is NOx while always burning HC and CO on the Lean conditions of hyperoxia in lean burn. It is NOx by carrying out occlusion and considering as SUTOIKI - rich conditions temporarily, using exhaust gas as reducing atmosphere. The system which carries out reduction purification was developed. And it is NOx at the optimal lean atmosphere for this system. NOx by which carried out occlusion and occlusion was carried out in the SUTOIKI - rich ambient atmosphere NOx to emit NOx using occlusion material The catalyst for emission gas purification of an occlusion reduction type is developed.

[0006] For example, the catalyst for emission gas purification which supported alkaline earth metal and Pt (s), such as Ba, to porosity support, such as an alumina, is proposed by JP,5-317652,A. Moreover, publication number The catalyst for emission gas purification which supported alkali metal and Pt(s), such as K, to porosity support, such as an alumina, is proposed by 6 No. -31139 official report. Furthermore, the catalyst for emission gas purification which supported rare earth elements and Pt(s), such as La, to porosity support, such as an alumina, is proposed by JP,5-168860,A.

[0007] At the Lean side, it is NOx by controlling an air-fuel ratio to consist pulse-like of a Lean side a SUTOIKI - rich side, if these catalysts for emission gas purification are used. It is NOx even if it is exhaust gas from a lean burn engine, since occlusion is carried out to an alkaline earth metal, alkali metal, and rare earth elements, it is emitted by SUTOIKI or the rich side, it reacts with reducibility components, such as HC and CO, and it is purified. It can purify efficiently. Thus, NOx Alkaline earth metal, alkali metal, and rare earth elements with occlusion and an emission operation are named generically, and it is NOx. It is called occlusion material and the use is performed actively in recent years.

[0008] NOx in the above-mentioned catalyst for emission gas purification a purification reaction -- lean

atmosphere -- setting -- NO in exhaust gas -- oxidizing -- NOx ** -- the 1st step to carry out and NOx an occlusion material top -- NOx the 2nd step which carries out occlusion, and a SUTOIKI - rich ambient atmosphere -- setting -- NOx NOx emitted from occlusion material The 3rd step which returns on a catalyst shows becoming. And in order to advance the 1st step and the 2nd step smoothly, they are catalyst noble metals and NOx, such as Pt. Since it is desirable to make occlusion material approach as much as possible, at the conventional catalyst for emission gas purification, they are catalyst noble metals and NOx to support, such as an alumina. Coexistence support of the occlusion material is carried out.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, in a fuel, a sulfur component is contained with a minute amount, and this oxidizes at the time of combustion, or it oxidizes on a catalyst, and is SOx. It generates. This SOx Since it is acidity, it is NOx. It sets for the catalyst for emission gas purification of an occlusion reduction type, and is SOx. Alkaline NOx The phenomenon of reacting with occlusion material and generating a sulfate arises. Consequently, NOx NOx of occlusion material Occlusion capacity is lost and it is NOx. There was fault that the purification engine performance fell. This phenomenon is NOx. It is called sulfur poisoning of occlusion material.

[0010] NOx An occlusion element is NOx. It is SOx, although it reacts and a nitrate is generated. There is a property to be easy to generate a sulfate from a nitrate under existence. Moreover, since it is hard to decompose in the usual service condition, the once generated sulfate is NOx. NOx of an occlusion element Occlusion ability is hard to be revitalized. Therefore, NOx Occlusion material is NOx by sulfur poisoning. Occlusion ability disappears gradually and it is NOx after durability. There was a problem that the rate of purification fell greatly.

[0011] In order to solve such fault, it is SOx to the upstream of the emission way of a lean burn engine. The catalyst which carries out occlusion is arranged and it is NOx to the downstream. Arranging the catalyst of an occlusion reduction type is proposed. According to this proposal, it sets to lean atmosphere, and is SOx in exhaust gas. Since occlusion is carried out to the catalyst of the upstream, sulfur poisoning of the catalyst of the downstream is prevented. And in a SUTOIKI - rich ambient atmosphere, it is SOx from the catalyst of the upstream and the downstream, respectively. NOx It is emitted and reduction purification is carried out with the hydrocarbon in exhaust gas.

[0012] However, by the latest research, it also sets not only in lean atmosphere but in a rich ambient atmosphere, and is NOx. Occlusion material and SOx It became clear that a reaction arises. Therefore, SOx emitted from the catalyst of the upstream in the rich ambient atmosphere in the above-mentioned catalyst configuration NOx in the catalyst of the downstream It reacts with occlusion material and there is a problem that sulfur poisoning arises too. Moreover, in the conventional catalyst for emission gas purification, in lean atmosphere, grain growth (sintering) arises in Pt, and there is fault that the reactivity of the 1st step of the above and the 3rd step falls by reduction of a catalytic activity point. Therefore, if used at an elevated temperature, the NOx purification engine performance falls and that endurance is low poses a problem.

[0013] In addition, the technique of preventing sintering of Pt accompanying grain growth of an alumina is indicated by using for JP,4-122441,A the alumina heat-treated beforehand. However, sintering of Pt is not only a thing but NOx resulting from grain growth of an alumina. If occlusion material and Pt are close, it turns out that sintering of Pt is promoted further. However, NOx If the distance of occlusion material and Pt is separated, it is NOx of the 2nd step of the above. An occlusion reaction and NOx of the 3rd step It is hard coming to generate a reduction reaction, and NOx. There is a problem that the purification engine performance becomes low.

[0014] It is made in view of such a situation, and this invention is NOx. It sets for the catalyst of an occlusion reduction type, and is NOx. While controlling sulfur poisoning of occlusion material further, they are catalyst noble metals and NOx, such as Pt. It aims at raising endurance further by controlling sintering of catalyst noble metals by arranging occlusion material appropriately.

[0015]

[Means for Solving the Problem] NOx by which the description of the catalyst for emission gas purification according to claim 1 which solves the above-mentioned technical problem was included in the 1st support and the 1st support the catalyst support layer which consisted of the core section which consists of occlusion material, and catalyst noble metals contained in the 2nd support and the 2nd support, and was formed in the core section front face -- since -- it is in becoming.

[0016] In the catalyst for emission gas purification according to claim 1, the core section and a catalyst support layer have the description of the catalyst for emission gas purification according to claim 2 in being formed so that it may be set to core section:catalyst support layer =1:2-8:1 by the weight ratio. It sets for the

catalyst for emission gas purification according to claim 1, and the description of the catalyst for emission gas purification according to claim 3 is NOx. Occlusion material is chosen from either [at least] alkali metal or alkaline earth metal, and the 2nd support is in being the metallic oxide which contains an alumina at least.

[0017] the description of ** GA according to claim 4 - the catalyst for SU purification -- the catalyst for emission gas purification according to claim 1 -- setting -- the 1st support -- from the multiple oxide of an alumina and a titania -- becoming -- a mole ratio -- TiO₂/aluminum₂O₃=1 / 2 - 1/9 it is -- it is in things. The description of the catalyst for emission gas purification according to claim 5 is in the catalyst for emission gas purification according to claim 1 to compound-ize catalyst noble metals with the 2nd support.

[0018] It sets for the catalyst for emission gas purification according to claim 1 to 5, and the description of ** GA according to claim 6 - the catalyst for SU purification is the 1st support and NOx. Occlusion material is to constitute the multiple oxide. And the description of the manufacture approach of the catalyst for emission gas purification according to claim 7 NOx chosen from either [at least] alkali metal or alkaline earth metal Mix the salt of an occlusion element, and the alkoxide of the 1st metal, and it considers as a solution. The core formation process which forms the core section powder which consists of a multiple oxide of an NOx occlusion element and the 1st metal by calcinating after hydrolysis, Core section powder is mixed the inside of the solution containing the 2nd metaled alkoxide and metaled noble-metals ion, and it is in becoming the support layer formation process which forms in a core section powder front face the catalyst support layer which noble metals and the 2nd metal compound-ized by calcinating after hydrolysis more.

[0019] Furthermore in the manufacture approach according to claim 7, a support layer formation process has the description of the manufacture approach of the catalyst for emission gas purification according to claim 8 in adding the water solution which contains noble-metals ion in the solution containing core section powder and the alkoxide of the 2nd metal, and hydrolyzing.

[0020]

[Embodiment of the Invention] At the catalyst for emission gas purification according to claim 1, it is NOx. Occlusion material is contained in the core section which serves as a core material with the 1st support, and catalyst noble metals are supported by the surface catalyst support layer with the 2nd support. Therefore, catalyst noble metals and NOx Since it dissociates, occlusion material is NOx. A sintering promotion operation of the catalyst noble metals by occlusion material falls. Thereby, it is NOx. The endurance of the purification engine performance improves.

[0021] On the other hand, they are catalyst noble metals and NOx. Also although it says that it dissociates, since it is moderately close, NO in exhaust gas oxidizes in lean atmosphere, and occlusion material is NOx. The 1st becoming step and NOx It is NOx to occlusion material. The 2nd step which carries out occlusion is performed smoothly, and it is NOx. Since the 3rd returning step is also performed smoothly, it is early NOx. The purification engine performance is maintained by the former and the EQC.

[0022] That is, it is NOx which NO in exhaust gas oxidized the catalyst support layer with catalyst noble metals in lean atmosphere at the time of passage, and generated. Internal NOx Occlusion is efficiently carried out to occlusion material. And in a SUTOIKI - rich ambient atmosphere, it is NOx. NOx emitted from occlusion material In case a catalyst support layer is passed again, it reacts with HC and CO which exist in an ambient atmosphere, and is efficiently returned by catalyst noble metals. Thereby, it is early NOx. The purification engine performance is maintained by the former and the EQC.

[0023] Moreover, SOx NOx It compares and a diffusion rate is small. Therefore, it sets for the catalyst for emission gas purification according to claim 1, and is NOx. It is SOx although a catalyst support layer can be passed. It is difficult to pass a catalyst support layer. Therefore, it sets to lean atmosphere and is SOx in exhaust gas. It is NOx although the 2nd support of a catalyst support layer being adsorbed and reaching to the core section is controlled. Although the 2nd support is adsorbed in a part, most passes a catalyst support layer, and it is NOx of the core section. It is thought that occlusion is carried out to occlusion material.

[0024] And in a SUTOIKI - rich ambient atmosphere, it is SOx. Since it secedes from the 2nd support and is discharged, it is NOx. Poisoning of occlusion material is not produced. On the other hand, it is NOx. NOx Although it secedes from occlusion material and a catalyst support layer is passed, in response to the time of passing, it is returned with the hydrocarbon in exhaust gas by the catalysis of the catalyst noble metals in a catalyst support layer, and is purified and discharged. Namely, SOx Since it is controlled, it is NOx to repeat adsorption and balking only by the 1st support of a catalyst support layer, and to contact the lower layer core section. Sulfur poisoning of occlusion material can be controlled.

[0025] The core section is the 1st support and NOx. It is constituted including occlusion material. NOx

Although occlusion material may only be supported by the 1st support, it is desirable to be compound-ized as a crystalline substance or an amorphous multiple oxide with the 1st support. Since NOx occlusion material is high-distributed on atomic level by carrying out like this, it is NOx. Occlusion ability improves further. NOx in the core section It is desirable to consider as the range of 0.05-10 mols to the one mol of the 1st support as a content of occlusion material. At less than 0.05 mols, it is NOx. If the manifestation of occlusion ability is difficult and contains exceeding ten mols, thermal resistance will come to fall. Moreover, the particle size of the core section and the range of 0.1-10 micrometers are desirable. Particle size If it will be hard to become the layer structure if smaller than 0.1 micrometers, and it becomes larger than 10 micrometers, the use effectiveness of occlusion material will fall.

[0026] As the 1st support, it can choose from an alumina, a titania, a zirconia, a silica, a silica alumina, a silica-titania, a zeolite, etc., and can use. A kind of these is sufficient, it can mix or compound-ize and two or more kinds can also be used. NOx As being chosen out of alkali metal, alkaline earth metal, and rare earth elements, a kind can be used for occlusion material as it is few. Alkalinity is high especially and it is NOx. It is desirable to use either [at least] a high alkali metal of occlusion ability or alkaline earth metal.

[0027] As an alkali metal, a lithium, sodium, a potassium, a rubidium, caesium, and a francium are illustrated. An alkaline earth metal means a periodic table 2A group element, and barium, beryllium, magnesium, calcium, strontium, etc. are illustrated. Moreover, as rare earth elements, a scandium, an yttrium, a lanthanum, a cerium, a praseodymium, neodymium, a dysprosium, an ytterbium, etc. are illustrated.

[0028] By the way, NOx In order to control sulfur poisoning of occlusion material further, it is desirable to use the support which used together the titania (TiO₂) and the alumina (aluminum 2O₃) as the 1st support. By adding a titania to an alumina, it is NOx. While adhesion of the sulfur oxide to occlusion material is controlled further, an exhaust gas ambient atmosphere is [SUTOIKI or] NOx when changing richly from Lean. NOx by which sulfur poisoning was carried out since decomposition and desorption of the resultant of occlusion material and a sulfur oxide were promoted NOx of occlusion material It is easy to revitalize occlusion ability.

[0029] However, at the 1st support which only mixed the alumina and the titania, an exhaust gas ambient atmosphere is [SUTOIKI or] NOx when changing richly from Lean. The decomposition facilitatory effect of the resultant of occlusion material and a sulfur oxide is not enough, and exhaust gas temperature At the time of the elevated-temperature durability test which is about 600 degrees C, degradation may arise in the 1st support, and it may be insufficient for endurance. In order to control such fault, it is desirable to form the 1st support from the multiple oxide of an alumina and a titania. Endurance improves further by this and it is NOx. Sulfur poisoning of occlusion material is controlled further.

[0030] When it constitutes the 1st support from a multiple oxide of an alumina and a titania, it is TiO₂/aluminum2O₃=1 / 2 - 1/9 at a mole ratio. Considering as the range is desirable. The effectiveness which added the titania when there were few amounts of a titania than this range is NOx small. NOx if the amount of a titania exceeds this range, probably because decontamination capacity falls, and thermal resistance will fall Decontamination capacity falls. Especially desirable range is TiO₂/aluminum2O= 1 / 4 - 1/9.

[0031] A catalyst support layer consists of the 2nd support and catalyst noble metals. As the 2nd support, it can choose from an alumina, a titania, a zirconia, a silica, a silica alumina, a silica-titania, a zeolite, etc., and can use. A kind of these is sufficient, it can mix or compound-ize and two or more kinds can also be used. SO₂ SO₂ to which it was easy to stick to and stuck Especially the thing from which it is easy to be desorbed is desirable, and an alumina is the most desirable. In addition, the 1st support and the 2nd support may be the same quality of the materials, and may be different material.

[0032] a catalyst support layer may be constituted only from an alumina and is an independent oxide about a titania, a zirconia, etc. -- it is -- it can compound-ize with an alumina and can also contain. Furthermore, CeO₂ and CeO₂-ZrO₂ It can also be made to contain. Sintering of catalyst noble metals is controlled further by this, and thermal resistance improves further. Contents, such as a titania and a zirconia, have about 0.01 - 70 desirable % of the weight in a catalyst support layer. If there are few titanias, zirconias, etc. than 0.01 % of the weight, effectiveness will become inadequate, and if it increases more than 70 % of the weight, the thermal resistance of support will become inadequate.

[0033] Moreover, it is also desirable that transition metals are included in a catalyst support layer. It is SOx by including transition metals. Adsorption and balking become much more active, and, as a result, it is NOx. Occlusion material and SOx It is NOx in order that an opportunity to contact may decrease further. Sulfur poisoning of occlusion material can be controlled further. As such transition metals, nickel, vanadium, iron,

etc. are illustrated and the content has about 1 - 50 desirable % of the weight in an alumina layer. If there are few transition metals than 1 % of the weight, effectiveness will become inadequate, and thermal resistance will become inadequate if it increases more than 50 % of the weight.

[0034] On the other hand, as catalyst noble metals, Pt, Rh, palladium (Pd), silver (Ag), gold (Au), iridium (Ir), etc. are illustrated. Catalyst noble metals the amount of support of these catalyst noble metals It can be chosen as arbitration in 0.5 - 20% of the weight of the range. It is NOx if there are few amounts of support of catalyst noble metals than 0.5 % of the weight. It is NOx even if it falls, and the purification engine performance supports from 20 % of the weight rather than is practical. The jump of cost is caused while the purification engine performance is saturated. [many] Especially the desirable amount of support is 1 - 10 % of the weight.

[0035] Although catalyst noble metals may exist after having been supported by the catalyst support layer, it is desirable to carry out compound support in the condition of having been compound-ized with the 2nd support at the catalyst support layer. Since catalyst noble metals will be in the condition of having distributed to homogeneity in the 2nd support on atomic level if it does in this way, migration of catalyst noble metals is prevented and sintering is controlled. Therefore, since thermal resistance improves and after a durability test can maintain the specific surface area of catalyst noble metals greatly, it is NOx. The purification engine performance improves.

[0036] And it supports or supports [compound] only at a catalyst support layer, and catalyst noble metals are NOx. All the catalyst noble metals supported in order to surely pass a catalyst support layer and to go in and out are NOx. It contributes to reduction. Therefore, the catalyst noble metals contained can be used effectively. Although it is known that it is desirable to make Rh live together in order to control sintering of Pt further, Rh can be made to support with Pt also in this invention. A catalyst support layer may be made to carry out coexistence support with Pt, and Rh is NOx to the core section. Even if it makes it coexist with occlusion material, the effectiveness which controls sintering of Pt is acquired.

[0037] The percentage of the core section and a catalyst support layer has the desirable range of core section:catalyst support layer =1:2-8:1 like the publication to claim 2 at a weight ratio. If there are few ratios of a catalyst support layer than this range, when the catalyst noble metals of the specified quantity are supported, catalyst noble metals become high-density, and it is NOx. Since the distance of occlusion material and catalyst noble metals approaches too much, sintering of catalyst noble metals comes to be promoted. Moreover, if there are more ratios of a catalyst support layer than this range, it is NOx, when catalyst noble metals serve as a low consistency, it is buried into the 2nd support and the exposure product of catalyst noble metals falls. The purification engine performance comes to fall.

[0038] Furthermore, it is SOx if the thickness of a catalyst support layer is not much thin. Since the probability to pass a catalyst support layer and to contact NOx occlusion material becomes high, it is not desirable. Moreover, it is NOx if it becomes not much thick too much. It becomes difficult [passage] and is NOx. The occlusion to occlusion material becomes difficult. Therefore, there is the optimal range in the thickness of a catalyst support layer, and it is the particle size of the core section. The range which is about 1 / 100 to 1/2 is desirable.

[0039] NOx first chosen from either [at least] alkali metal or alkaline earth metal in a core formation process by the manufacture approach of the catalyst for emission gas purification according to claim 7 which forms the catalyst for emission gas purification of this invention The salt of an occlusion element and the alkoxide of the 1st metal are mixed, and it considers as a solution with heating. Hydrolysis arises by adding water to this solution, and the 1st metal is NOx by the sol-gel reaction. The gel of the form where the occlusion element was incorporated generates. It is NOx by grinding after drying this gel and calcinating it. The core section powder which consists of a multiple oxide of an occlusion element and the 1st metal is formed.

[0040] aluminum, Ti, Si, Zr, etc. are illustrated as the 1st metal. Moreover, the element mentioned above is illustrated as alkali metal and an alkaline earth metal. With the following support layer formation process, the alkoxide of the 2nd metal, the solution containing noble-metals ion, and core section powder are mixed, and the catalyst support layer which noble metals and the 2nd metal compound-ized is formed in a core section powder front face by calcinating after hydrolysis.

[0041] aluminum, Ti, Si, Zr, etc. are illustrated as the 2nd metal. Moreover, the catalyst noble metals mentioned above are illustrated as noble metals which constitute noble-metals ion. And at a support layer formation process, the 2nd metal deposits by the sol-gel reaction by hydrolysis in the form where noble-metals ion was incorporated on the core section powder front face. By drying and calcinating this, the catalyst support layer which noble metals and the 2nd metal compound-ized is formed in a core section

powder front face.

[0042] With a support layer formation process, after preparing the solution which contains the 2nd metaled alkoxide and metaled noble-metals ion by the system in which moisture does not exist, for example and adding core section powder, a hydrolysis reaction arises by adding water. Although only the water of adsorption of a core section powder front face can also be made into the source of moisture at this time, since the thickness of the catalyst support layer formed in this case becomes very thin, sintering of catalyst noble metals becomes easy to be generated and is not desirable. Therefore, after mixing core section powder in the solution containing the 2nd metaled alkoxide and metaled noble-metals ion, it is desirable to add sufficient moisture required for a hydrolysis reaction.

[0043] Moreover, as indicated by claim 8, it is also desirable to add the water solution which contains noble-metals ion in the solution containing core section powder and the alkoxide of the 2nd metal, and to hydrolyze. According to the manufacture approach of this invention, it is NOx. The catalyst support layer which could form easily and certainly the core section powder which an occlusion element and the 1st metal high-distributed on atomic level, and noble metals and the 2nd metal high-distributed on atomic level can be formed easily for a core section powder front face, and certainly.

[0044] And the obtained catalyst powder is making it adhere to the support base material of a honeycomb configuration and the support base material of a pellet configuration which were formed from cordierite or metal, and forming a coat layer, and is used as a catalyst for emission gas purification. It can also form in a pellet configuration etc. only from the catalyst powder obtained depending on the case.

[0045]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison explain this invention concretely. (Example 1) The notional sectional view of the catalyst for emission gas purification of this example is shown in drawing 1. This catalyst for emission gas purification consists of the aggregate of the catalyst powder 1, and the catalyst powder 1 consists of the core section 10 and an alumina layer 11 formed in core section 10 front face. The core section 10 consists of an alumina and is NOx. Ba as occlusion material is supported. Moreover, Pt as catalyst noble metals is supported by the alumina layer 11.

[0046] Hereafter, the manufacture approach of this catalyst for emission gas purification is explained, and it replaces with detailed explanation of a configuration. the specified quantity of the barium acetate water solution of predetermined concentration is infiltrated into gamma-alumina powder -- 120 degree C -- 12 hours -- drying -- It calcinated at 500 degrees C for 1 hour, and the core section powder which supported Ba to the alumina was formed. Ba is contained 20% of the weight in core section powder.

[0047] The solution which, on the other hand, dissolved aluminum (O-secC4H9)3 in 2-propanol so that it might be set to 0.05 mols / L was prepared. the specified quantity of the above-mentioned core section powder is mixed in the specified quantity of this solution, and it filters and washes after 1-hour stirring at a room temperature -- 120 degree C -- after 12-hour desiccation It calcinated at 500 degrees C for 1 hour, and the alumina layer was formed in the core section powder front face with the sol-gel method. And the specified quantity of the dinitrodiammine platinum nitric-acid water solution of predetermined concentration was sunk into core section powder with the obtained alumina layer, and sinking-in support of the Pt was carried out. The amount of support of Pt is 1.45 % of the weight. the law from the obtained catalyst powder -- the pellet was produced by the method and it considered as the catalyst for emission gas purification of this example.

[0048] aluminum (O-secC4H9)3 in 2-propanol 0.05 mols / L, (Example 2) Prepare the solution which did 0.01 mols / L dissolution of nickel nitrate, and the specified quantity of the same core section powder as what was formed in the example 1 into the specified quantity of this solution is mixed. it filters and washes after 1-hour stirring at a room temperature -- 120 degree C -- after 12-hour desiccation It calcinated at 500 degrees C for 1 hour, and the alumina layer was formed in the core section powder front face with the sol-gel method.

[0049] And the specified quantity of the dinitrodiammine platinum nitric-acid water solution of predetermined concentration was sunk into core section powder with the obtained alumina layer, and sinking-in support of the Pt was carried out. The amount of support of Pt is 1.41 % of the weight. the law from the obtained catalyst powder -- the pellet was produced by the method and it considered as the catalyst for emission gas purification of this example.

aluminum (O-secC4H9)3 in 2-propanol 0.05 mols / L, (Example 3) Prepare the solution which did 0.01 mols / L dissolution of Ti (O-secC4H9)3, and the specified quantity of the same core section powder as what was formed in the example 1 into the specified quantity of this solution is mixed. it filters and washes after 1-hour stirring at a room temperature -- 120 degree C -- after 12-hour desiccation It calcinated at 500

degrees C for 1 hour, and the alumina layer was formed in the core section powder front face with the sol-gel method.

[0050] And the specified quantity of the dinitrodiammine platinum nitric-acid water solution of predetermined concentration was sunk into core section powder with the obtained alumina layer, and sinking-in support of the Pt was carried out. The amount of support of Pt is 1.46 % of the weight. the law from the obtained catalyst powder -- the pellet was produced by the method and it considered as the catalyst for emission gas purification of this example.

aluminum (O-secC₄H₉)₃ in 2-propanol 0.05 mols / L, (Example 4) Prepare the solution which did 0.05 mols / L dissolution of chloroplatinic acid, and the specified quantity of the same core section powder as what was formed in the example 1 into the specified quantity of this solution is mixed. It filters and washes after 1-hour stirring at a room temperature, and is after 12-hour desiccation at 120 degrees C. It calcinated at 500 degrees C for 1 hour, the alumina layer which carried out compound support of the Pt with the sol-gel method was formed in the core section powder front face, and the catalyst powder with which compound support of the Pt was carried out 1.5% of the weight was prepared.

[0051] and the law from the obtained catalyst powder -- the pellet was produced by the method and it considered as the catalyst for emission gas purification of this example.

aluminum (O-secC₄H₉)₃ in 2-propanol 0.05 mols / L, (Example 5) The specified quantity of the same core section powder as what prepared 0.05mol/L, and the solution that did 0.01 mols / L dissolution of Ti (O-secC₄H₉)₃ further, and was formed in the example 1 into the specified quantity of this solution in chloroplatinic acid is mixed. it filters and washes after 1-hour stirring at a room temperature -- 120 degree C -- after 12-hour desiccation the alumina layer which calcinated at 500 degrees C for 1 hour, and carried out compound support of the Pt with the sol-gel method -- a core section powder front face -- forming -- Pt The catalyst powder by which compound support was carried out 1.5% of the weight was prepared.

[0052] and the law from the obtained catalyst powder -- the pellet was produced by the method and it considered as the catalyst for emission gas purification of this example.

(Example 6) From the mixed propanol solution of a barium alkoxide and aluminum (O-secC₄H₉)₃, the core section powder which consists of a multiple oxide of the presentation which becomes BaO and 4aluminum2O₃ with a sol-gel method was prepared.

[0053] The solution which, on the other hand, dissolved aluminum (O-secC₄H₉)₃ in 2-propanol so that it might be set to 0.05 mols / L was prepared. the specified quantity of the above-mentioned core section powder is mixed in the specified quantity of this solution, and it filters and washes after 1-hour stirring at a room temperature -- 120 degree C -- after 12-hour desiccation It calcinated at 500 degrees C for 1 hour, and the alumina layer was formed in the core section powder front face with the sol-gel method. And the specified quantity of the dinitrodiammine platinum nitric-acid water solution of predetermined concentration was sunk into core section powder with the obtained alumina layer, and sinking-in support of the Pt was carried out. The amount of support of Pt is 1.40 % of the weight. the law from the obtained catalyst powder -- the pellet was produced by the method and it considered as the catalyst for emission gas purification of this example.

[0054] (Example 1 of a comparison) The specified quantity of the dinitrodiammine platinum nitric-acid water solution of predetermined concentration was sunk into the same core section powder as what was formed in the example 1, and sinking-in support of the Pt was carried out. The amount of support of Pt is 1.5 % of the weight. the law from the obtained catalyst powder -- the pellet was produced by the method and it considered as the catalyst for emission gas purification of this example of a comparison.

[0055] (Evaluation trial) the RIN model gas (air-fuel ratio A/F=21) and rich model gas (air-fuel ratio A/F=12) which equip model gas durable equipment with the pellet of each above-mentioned example and the example of a comparison, and are shown in Table 1 -- close gas temperature 350 degrees C and space velocity 100,000 -- the conditions of hr-1 -- a sink, and HC, CO and NOx at the time of Lean The rate of purification was measured, respectively and it considered as the rate of initial purification.

[0056] moreover, passing rich model gas for the RIN model gas shown in Table 1 alternately with for 30 seconds for 4 minutes -- entering gas temperature 700 degrees C and SV= -- 100,000 -- the durability test performed by hr-1 for 20 hours was performed. They are HC, CO, and NOx like the rate of initial purification after that. The rate of purification was measured and it considered as the rate of purification after heat treatment. A result is shown in Table 2. In addition, the rate of purification was computed by the degree type.

Rate (%) of purification = 100x (the amount of components in amount of components in close gas-appearance gas) / the amount of components in close gas [0057]

[Table 1]

	CO %	C ₃ H ₆ ppmC	CO ₂ %	H ₂ O %	NO ppm	O ₂ %	SO ₂ ppm	N ₂
リーン	0.1	2000	10.0	10	500	6.5	3000	残部
リッチ	5	3000	12.0	10	500	0	3000	残部

[0058]

[Table 2]

	アルミナ層	コア部	初期浄化率(%)			耐久後浄化率(%)		
			HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x
実施例 1	Pt担持	Ba担持	9 6	9 9	9 0	6 8	7 0	5 7
実施例 2	Ni複合 +Pt担持	Ba担持	9 8	9 9	9 1	6 7	7 1	7 2
実施例 3	Ti複合 +Pt担持	Ba担持	9 8	9 9	8 9	6 9	7 0	7 1
実施例 4	Pt複合	Ba担持	9 7	9 8	9 0	8 0	8 2	6 0
実施例 5	Ti複合 +Pt複合	Ba担持	9 7	9 9	9 0	8 7	9 0	7 4
実施例 6	Pt担持	Ba複合	9 6	9 9	9 1	7 0	7 1	5 8
比較例 1	—	Ba担持 Pt担持	9 8	9 9	9 3	6 9	7 0	2 9

(Evaluation) The catalyst of the example 1 of a comparison is compared with the catalyst of each example from Table 2, and it is NO_x after durability. The rate of purification is low, the catalyst of each example is compared with the example of a comparison, and it is high NO_x. The rate of purification is shown. It is clear that this it is the effectiveness which prepared the alumina layer which contains Pt in the support which consists of Ba and an alumina.

[0059] And it is NO_x after durability by compounding nickel or Ti with an alumina layer from the comparison of an example 1 and examples 2-3. It turns out that the rate of purification is improving further. Moreover, it is NO_x while HC and the rate of CO purification after durability improve greatly by compound-izing Pt in an alumina layer from the comparison of examples 1-3 and examples 4-5. The rate of purification also improves slightly and the effectiveness that sintering of Pt was prevented is acquired.

[0060] (Example 7) The notional sectional view of the catalyst for emission gas purification of this example is shown in drawing 2. This catalyst for emission gas purification consists of the aggregate of the catalyst powder 2, and the catalyst powder 2 consists of the core section 20 and a catalyst support layer 21 formed in core section 20 front face. The core section 20 consists of an alumina and is NO_x. Ba as occlusion material is supported. Moreover, the catalyst support layer 21 consists of aluminas with which Pt was compound-ized.

[0061] Hereafter, the manufacture approach of this catalyst for emission gas purification is explained, and it replaces with detailed explanation of a configuration.

10 micrometers [of <formation of core section powder> mean diameters] activated-alumina powder the specified quantity of the barium acetate water solution of predetermined concentration is infiltrated into

100g -- it calcinated at the 3-hour desiccation back and 500 degree C by 110 degree C for 2 hours, Ba was supported, and the core section powder 20 was formed. The amount of support of Ba in the core section powder 20 is an alumina. Per 100g It is 0.1 mols.

[0062] The isopropyl alcohol of the specified quantity is put in into <formation of a catalyst support layer>, next a stainless steel container, and it is triisopropoxy aluminum. aluminum₃ (OC₃H₇) By 2Oaluminum₃ conversion Core section powder which carried out the mixed dissolution so that it might be set to 100g, and was obtained above there 100g could be mixed, stirring distribution was carried out, and the platinum ammine oxalate water solution was dropped at 80 degrees C. Triisopropoxy aluminum hydrolyzed by this and the gel which consists of an alumina containing Pt was formed in the core section powder front face. This is heated, a solvent is evaporated and it is after temporary quenching and among atmospheric air in nitrogen-gas-atmosphere mind. It calcinated at 500 degrees C for 3 hours, and the catalyst support layer 21 was formed in the core section powder front face.

[0063] The catalyst support layer 21 is a weight ratio to the core section 20. It is formed in 1/1 and is an alumina in the catalyst support layer 21. 2g [per 100g] Pt is compound-ized. That is, it sets to the obtained catalyst powder and is catalyst powder. Ba to per 200g 0.1 mols will be supported and 2g compound support of the Pt will be carried out.

the <preparation of catalyst> above-mentioned catalyst powder -- using -- a law -- it fabricated in the pellet configuration with a diameter of 2-3mm by the method, and the pellet catalyst was prepared.

[0064] <Evaluation trial> It is entering gas temperature, switching the model gas which arranges the acquired pellet catalyst in an evaluation testing device, respectively, and is shown in Table 3 in [during rich 1 minute / - Lean] 4 minutes. The durability test passed by turns at 700 degrees C for 7 hours was performed.

[0065]

[Table 3]

雰囲気	A/F	NO ppm	CO %	C ₃ H ₈ ppmC	O ₂ %	CO ₂ %	H ₂ O %	N ₂
リーン	21	500 ppm	0.1 %	2000 ppmC	6.5 %	10 %	10 %	残部
リッチ	14.5	500 ppm	0.6 %	2000 ppmC	0.4 %	10 %	10 %	残部

Then, it is entering gas temperature in the above-mentioned RIN model gas [pellet catalyst / after the first stage before a durability test, and a durability test]. The difference of NO concentration in the gas containing a catalyst in 300 degrees C, and NO concentration in catalyst appearance gas to each NO_x The rate of purification was measured. A result is shown in Table 4.

[0066] (Example 8) It is alumina powder like an example 7. It is Ba to 150g. 0.1 mols were supported and core section powder was prepared. Moreover, triisopropoxy aluminum aluminum₃ (OC₃H₇) The catalyst support layer was formed like the example 7 except having carried out the mixed dissolution so that it might be set to 50g by 2Oaluminum₃ conversion. That is, catalyst powder was prepared like the example 7 except having set the weight ratio of the core section and a catalyst support layer to core section:catalyst support layer =3:1. This catalyst powder 2g compound support is carried out and per 200g and Pt are Ba. 0.1 mols are supported. And it is NO_x after the first stage and durability like an example 7. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 4.

[0067] (Example 9) It is alumina powder like an example 7. 0.15 mol of Ba(s) were supported to 250g, and core section powder was prepared. Moreover, triisopropoxy aluminum aluminum₃ (OC₃H₇) The catalyst support layer was formed like the example 7 except having carried out the mixed dissolution so that it might be set to 50g by 2Oaluminum₃ conversion. That is, catalyst powder was prepared like the example 7 except having set the weight ratio of the core section and a catalyst support layer to core section:catalyst support layer =5:1. 2g compound support is carried out and per 200g of this catalyst powder and Pt are Ba. 0.1 mols are supported. And it is NO_x after the first stage and durability like an example 7. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 4.

[0068] (Example 10) It is alumina powder like ** for the specified quantity, and an example 7 about

potassium acetate instead of barium acetate. To 150g The core section powder which supported 0.1 mols K was formed. Moreover, triisopropoxy aluminum aluminum3 (OC3H7) The catalyst support layer was formed like the example 7 except having carried out the mixed dissolution so that it might be set to 50g by 2Oaluminum3 conversion. The weight ratio of the core section and a catalyst support layer is core section:catalyst support layer =3:1. Catalyst powder 2g compound support is carried out and per 200g and Pt are K. 0.1 mols are supported. And it is NOx after the first stage and durability like an example 7. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 4.

[0069] (Example 11) Core section powder was prepared like the example 7 using 150g (an anatase mold, specific surface area of 65m² / g) of TiO₂ commercial powder instead of alumina powder. Core section powder It is Ba to 150g. 0.1 mols were supported. Moreover, triisopropoxy aluminum aluminum3 (OC3H7) The catalyst support layer was formed like the example 1 except having carried out the mixed dissolution so that it might be set to 50g by 2Oaluminum3 conversion. The weight ratio of the core section and a catalyst support layer is core section:catalyst support layer =3:1. This catalyst powder 2g compound support per 200g and of the Pt is carried out, and 0.1 mol of Ba(s) are supported. And it is NOx after the first stage and durability like an example 7. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 4.

[0070] (Example 12) ZrO₂ of marketing instead of alumina powder Powder (specific surface area of 30m² / g) Core section powder was prepared like the example 7 using 150 g. Core section powder It is Ba to 150g. 0.1 mols were supported. Moreover, triisopropoxy aluminum aluminum3 (OC3H7) The catalyst support layer was formed like the example 7 except having carried out the mixed dissolution so that it might be set to 50g by 2Oaluminum3 conversion. The weight ratio of the core section and a catalyst support layer is core section:catalyst support layer =3:1. This catalyst powder 2g compound support is carried out and per 200g and Pt are Ba. 0.1 mols are supported. And it is NOx after the first stage and durability like an example 7. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 4.

[0071] (Example 2 of a comparison) activated-alumina powder same with having used the specified quantity of the dinitrodiammine platinum solution of predetermined concentration in the example 7 200g is infiltrated -- it calcinated at the 3-hour desiccation back and 500 degree C by 110 degree C for 2 hours, and Pt was supported. The amount of support of Pt is an alumina. It is 2g to 200g. next, the specified quantity of the barium acetate water solution of predetermined concentration is infiltrated into obtained Pt support alumina powder -- it calcinated at the 3-hour desiccation back and 500 degree C by 110 degree C for 2 hours, Ba was supported, and catalyst powder was prepared. Ba is catalyst powder. 0.1 mols per 200g were supported.

[0072] A pellet catalyst is prepared like an example 7 using the obtained catalyst powder, and it is NOx after the first stage and durability similarly. The rate of purification was measured. A result is shown in Table 4. (Example 1 of reference) It is Ba in 50g of alumina powder like an example 7. 0.1 mols were supported and core section powder was prepared. Moreover, triisopropoxy aluminum aluminum3 (OC3H7) The catalyst support layer was formed like the example 7 except having carried out the mixed dissolution so that it might be set to 150g by 2Oaluminum3 conversion. That is, catalyst powder was prepared like the example 7 except having set the weight ratio of the core section and a catalyst support layer to core section:catalyst support layer =1:3. 2g compound support is carried out and per 200g of this catalyst powder and Pt are Ba. 0.1 mols are supported. And it is NOx after the first stage and durability like an example 7. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 4.

[0073] (Example 2 of reference) It is alumina powder like an example 7. It is Ba to 180g. 0.1 mols were supported and core section powder was prepared. Moreover, triisopropoxy aluminum aluminum3 (OC3H7) The catalyst support layer was formed like the example 7 except having carried out the mixed dissolution so that it might be set to 20g by 2Oaluminum3 conversion. That is, catalyst powder was prepared like the example 7 except having set the weight ratio of the core section and a catalyst support layer to core section:catalyst support layer =9:1. This catalyst powder 2g compound support is carried out and per 200g and Pt are Ba. 0.1 mols are supported. And it is NOx after the first stage and durability like an example 1. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 4.

[0074]

[Table 4]

	触媒粉末の構成			NO _x 清化率 (%)	
	コア部	触媒担持層	比率	初期	耐久後
実施例7	Ba/Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃	1 : 1	62.3	48.6
実施例8	Ba/Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃	3 : 1	70.9	55.6
実施例9	Ba/Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃	5 : 1	66.8	52.4
実施例10	K/Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃	3 : 1	75.4	58.2
実施例11	Ba/TiO ₂	Pt/Al ₂ O ₃	3 : 1	66.3	55.6
実施例12	Ba/ZrO ₃	Pt/Al ₂ O ₃	3 : 1	65.9	52.7
比較例2	Pt, Ba/Al ₂ O ₃	—	—	64.1	32.3
参考例1	Ba/Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃	1 : 3	56.5	21.5
参考例2	Ba/Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃	9 : 1	60.0	30.9

(Evaluation) At the example 2 of a comparison which is the conventional catalyst, it is early NOx. The rate of purification is NOx after durability, although it is comparatively good. Decline in the rate of purification is remarkable. On the other hand, at the catalyst of examples 7-12, it is NOx. The fall degree of the rate of purification is small, and it is NOx even with after [comparatively high] durability. It turns out that the rate of purification is maintained. This is NOx. It is clear that it is the effectiveness by having supported occlusion material in the core section and having supported Pt in the catalyst support layer, and it is considered to be the effectiveness by having been controlled that Pt carries out sintering at the time of durability.

[0075] On the other hand, the catalyst of the example 1 of reference is NOx after the first stage and durability, although it is the same configuration as an example fundamentally. The rate of purification is low. Since the core section which contains Ba in the example 1 of reference decreases relatively and the distance with Pt separated too much, this is NOx. An occlusion reaction does not progress enough but it is early NOx. It is thought that the rate of purification became low. Moreover, NOx after durability The thing with the large fall degree of the rate of purification is considered to be degradation by the reaction of the core section and Ba.

[0076] Moreover, although the catalyst of the example 2 of reference is also the same configuration as an example fundamentally, it is NOx after the first stage and durability too. The rate of purification is low. The particle which supported Pt with the example 2 of reference decreases relatively, and this is oxidation reaction and NOx of NO. Since both occlusion reactions advanced smoothly, it is early NOx. It is thought that the rate of purification became low. Moreover, it is thought that the thing with the large fall degree of the rate of NOx purification after durability deteriorated by sintering of Pt.

[0077] In addition, although the approach of hydrolyzing by distributing core section powder and adding the water solution of Pt salt in the solution of an aluminum alkoxide was used, after hydrolyzing with ion exchange water, Pt can also be supported with this example by the adsorption supporting method or the sinking-in supporting method like before. In this case, although Pt will be supported in part by the core section, since contribution of a surface catalyst support layer is large, it turns out that the almost same effectiveness as an example is acquired.

[0078] (Example 13) The notional sectional view of the catalyst for emission gas purification of this example is shown in drawing 3. This catalyst for emission gas purification consists of the aggregate of the

catalyst powder 3, and the catalyst powder 3 consists of the core section 30 and a catalyst support layer 31 formed in core section 30 front face. the core section 30K2 -- O and TiO₂ -- and -- Consisting of a multiple oxide of aluminum 2O₃, the catalyst support layer 31 consists of aluminas with which Pt was compoundized.

[0079] Hereafter, the manufacture approach of this catalyst for emission gas purification is explained, and it replaces with detailed explanation of a configuration.

The isopropyl alcohol of the specified quantity is put into a <core formation process> stainless steel container, and it is triisopropoxy aluminum. aluminum₃ (OC₃H₇) It supplied so that it might be set to 39.9g by 2Oaluminum₃ conversion. Next, potassium acetate They are 18.8g and titanic-acid tetra-isopropoxide by K₂O conversion. Ti₄ (OC₃H₇) It supplied so that it might be set to 31.3g by TiO₂ conversion.

[0080] it should be heated by 80 degrees C, hydrolyze with the ion exchange water of the specified quantity after stirring / dissolution, and this solution should pass sol-gelation, desiccation and grinding / baking (500 degrees C) process -- core section powder was obtained. core section powder -- K₂ -- O and TiO₂ -- and -- aluminum 2O₃ -- mole ratio It consists of multiple oxides of a presentation of the rate of 0.4:1:1.

The isopropyl alcohol of the specified quantity is put into a <support layer formation process> stainless steel container, and it is triisopropoxy aluminum. aluminum₃ (OC₃H₇) 50g and 50g of core section powder were thrown in by 2Oaluminum₃ conversion.

[0081] next, hydrolyze in the water solution which dissolved Pt compound (Pt ammine monohydrate) equivalent to Pt of 1.1 g after heating at 80 degrees C and dissolving triisopropoxy aluminum, stirring this solution, and pass sol-gelation, desiccation and grinding / baking (500 degrees C) process -- the catalyst support layer which consists of 2OPt-aluminum₃ complex was formed in the core section front face, and the catalyst powder of an example 13 was obtained. The ratio of the core section and a catalyst support layer is 1:1 in a weight ratio.

the catalyst powder <-izing [catalyst]> obtained -- a law -- a method -- slurring -- the monolith support made from cordierite with a diameter [of 30mm], and a die length of 50mm -- a wash coat -- giving -- It calcinated at 500 degrees C for 1 hour, and the monolithic catalyst was prepared. The amount of coats is per [support volume 1L]. It is 180g and the amount of Pt support is set to support volume 1L per 2g.

<Trial> The durability test by the model gas shown in Table 5 was presented with the acquired monolithic catalyst. A durability test is entering gas temperature. It is 700 degrees C and lean gas and rich gas were introduced into the monolithic catalyst by turns at a rate of 4min/1min for a total of 4 hours.

[0082] It is NO_x by the model gas shown in Table 5 about the monolithic catalyst after a durability test. The rate of purification was measured. NO_x Measurement of the rate of purification is entering gas temperature. It is 300 degrees C and they are lean gas and rich gas to a monolithic catalyst. It introduces by turns at a rate of 2min/2min, and is NO_x at the time of Lean. The rate of purification was measured. A result is shown in Table 6.

[0083]

[Table 5]

	HC ppmC	CO %	NO ppm	SO ₂ ppm	CO ₂ %	O ₂ %	H ₂ O %	N ₂
耐久用リーンガス	2000	0.60	500	600	10	6.50	10	残部
耐久用リッチガス	2000	0.10	500	600	10	0.40	10	残部
評価用リーンガス	2000	0.60	500	0	10	6.50	10	残部
評価用リッチガス	2000	0.10	500	0	10	0.40	10	残部

(Example 14) an example 13 -- the same -- inside of isopropyl alcohol the triisopropoxy aluminum of the amount set to 51.1g by 2Oaluminum₃ conversion, the potassium acetate of the amount set to 18.8g by K₂O conversion, and the titanium tetraisopropoxide of the amount set to 20g by TiO₂ conversion -- supplying -- the same -- carrying out -- K₂ -- O and TiO₂ -- and -- aluminum 2O₃ obtained the core section powder of a presentation of 0.8:1:2 by the mole ratio.

[0084] The catalyst support layer which consists of Pt-aluminum 2O3 like an example 13 was formed using this core section powder. The ratio of the core section and a catalyst support layer is 1:1 in a weight ratio. The monolithic catalyst was prepared like the example 13 using the obtained catalyst powder, and the durability test was performed similarly. And it is NOx like [monolithic catalyst / after a durability test] an example 13. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 6.

[0085] (Example 15) an example 13 -- the same -- inside of isopropyl alcohol the triisopropoxy aluminum of the amount set to 59.5g by 2Oaluminum3 conversion, the potassium acetate of the amount set to 18.8g by K2O conversion, and the titanium tetraisopropoxide of the amount set to 11.7g by TiO2 conversion -- supplying -- the same -- carrying out -- K2 -- O and TiO2 -- and -- aluminum 2O3 -- mole ratio The core section powder of a presentation of 1.4:1:4 was obtained.

[0086] The catalyst support layer which consists of Pt-aluminum 2O3 like an example 13 was formed using this core section powder. The ratio of the core section and a catalyst support layer is 1:1 in a weight ratio. The monolithic catalyst was prepared like the example 13 using the obtained catalyst powder, and the durability test was performed similarly. And it is NOx like [monolithic catalyst / after a durability test] an example 13. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 6.

[0087] (Example 16) an example 13 -- the same -- inside of isopropyl alcohol The triisopropoxy aluminum of the amount set to 63g by 2Oaluminum3 conversion, the potassium acetate of the amount set to 18.8g by K2O conversion, and TiO2 conversion the titanium tetraisopropoxide of the amount used as 8.2g -- supplying -- the same -- carrying out -- K2 -- O and TiO2 -- and -- aluminum 2O3 -- mole ratio The core section powder of a presentation of 2:1:6 was obtained.

[0088] The catalyst support layer which consists of Pt-aluminum 2O3 like an example 13 was formed using this core section powder. The ratio of the core section and a catalyst support layer is 1:1 in a weight ratio. The monolithic catalyst was prepared like the example 13 using the obtained catalyst powder, and the durability test was performed similarly. And it is NOx like [monolithic catalyst / after a durability test] an example 13. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 6.

[0089] (Example 17) It is in isopropyl alcohol like an example 13. By the triisopropoxy aluminum of the amount set to 65.5g by 2Oaluminum3 conversion, the potassium acetate of the amount set to 13.4g by K2O conversion, and TiO2 conversion The titanium tetraisopropoxide of the amount used as 5.7g is supplied, and K2O, and TiO2 and aluminum 2O3 are a mole ratio similarly. The core section powder of a presentation of 2:1:9 was obtained.

[0090] The catalyst support layer which consists of Pt-aluminum 2O3 like an example 13 was formed using this core section powder. The ratio of the core section and a catalyst support layer is 1:1 in a weight ratio. The monolithic catalyst was prepared like the example 13 using the obtained catalyst powder, and the durability test was performed similarly. And it is NOx like [monolithic catalyst / after a durability test] an example 13. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 6.

[0091] (Example 18) an example 13 -- the same -- inside of isopropyl alcohol The triisopropoxy aluminum of the amount set to 66.8g by 2Oaluminum3 conversion, the potassium acetate of the amount set to 10g by K2O conversion, and TiO2 conversion the titanium tetraisopropoxide of the amount used as 4.4g -- supplying -- the same -- carrying out -- K2 -- O and TiO2 -- and -- aluminum 2O3 -- mole ratio The core section powder of a presentation of 2:1:12 was obtained.

[0092] The catalyst support layer which consists of Pt-aluminum 2O3 like an example 13 was formed using this core section powder. The ratio of the core section and a catalyst support layer is 1:1 in a weight ratio. The monolithic catalyst was prepared like the example 13 using the obtained catalyst powder, and the durability test was performed similarly. And it is NOx like [monolithic catalyst / after a durability test] an example 13. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 6.

[0093] (Example 19) an example 13 -- the same -- inside of isopropyl alcohol the triisopropoxy aluminum of the amount set to 59.5g by 2Oaluminum3 conversion, the potassium acetate of the amount set to 18.8g by K2O conversion, and the titanium tetraisopropoxide of the amount set to 11.7g by TiO2 conversion -- supplying -- the same -- carrying out -- K2 -- O and TiO2 -- and -- aluminum 2O3 -- mole ratio The core section powder of a presentation of 1.4:1:4 was obtained.

[0094] The catalyst support layer which consists of Pt-aluminum 2O3 like an example 13 was formed using this core section powder. The ratio of the core section and a catalyst support layer is 1:2 in a weight ratio. The monolithic catalyst was prepared like the example 13 using the obtained catalyst powder, and the durability test was performed similarly. And it is NOx like [monolithic catalyst / after a durability test] an example 13. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 6.

[0095] (Example 20) an example 13 -- the same -- inside of isopropyl alcohol the triisopropoxy aluminum of

the amount set to 59.5g by 2Oaluminum3 conversion, the potassium acetate of the amount set to 18.8g by K2O conversion, and the titanium tetraisopropoxide of the amount set to 11.7g by TiO2 conversion -- supplying -- the same -- carrying out -- K2 -- O and TiO2 -- and -- aluminum 2O3 -- mole ratio The core section powder of a presentation of 1.4:1:4 was obtained.

[0096] The catalyst support layer which consists of Pt-aluminum 2O3 like an example 13 was formed using this core section powder. The ratio of the core section and a catalyst support layer is 2:1 in a weight ratio. The monolithic catalyst was prepared like the example 13 using the obtained catalyst powder, and the durability test was performed similarly. And it is NOx like [monolithic catalyst / after a durability test] an example 13. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 6.

[0097] (Example 21) an example 13 -- the same -- inside of isopropyl alcohol the triisopropoxy aluminum of the amount set to 59.5g by 2Oaluminum3 conversion, the potassium acetate of the amount set to 18.8g by K2O conversion, and the titanium tetraisopropoxide of the amount set to 11.7g by TiO2 conversion -- supplying -- the same -- carrying out -- K2 -- O and TiO2 -- and -- aluminum 2O3 -- mole ratio The core section powder of a presentation of 1.4:1:4 was obtained.

[0098] The catalyst support layer which consists of Pt-aluminum 2O3 like an example 13 was formed using this core section powder. The ratio of the core section and a catalyst support layer is 3:1 in a weight ratio. The monolithic catalyst was prepared like the example 13 using the obtained catalyst powder, and the durability test was performed similarly. And it is NOx like [monolithic catalyst / after a durability test] an example 13. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 6.

[0099] (Example 22) an example 13 -- the same -- inside of isopropyl alcohol the triisopropoxy aluminum of the amount set to 59.5g by 2Oaluminum3 conversion, the potassium acetate of the amount set to 18.8g by K2O conversion, and the titanium tetraisopropoxide of the amount set to 11.7g by TiO2 conversion -- supplying -- the same -- carrying out -- K2 -- O and TiO2 -- and -- aluminum 2O3 -- mole ratio The core section powder of a presentation of 1.4:1:4 was obtained.

[0100] The catalyst support layer which consists of Pt-aluminum 2O3 like an example 13 was formed using this core section powder. The ratio of the core section and a catalyst support layer is 5:1 in a weight ratio. The monolithic catalyst was prepared like the example 13 using the obtained catalyst powder, and the durability test was performed similarly. And it is NOx like [monolithic catalyst / after a durability test] an example 13. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 6.

[0101] (Example 23) an example 13 -- the same -- inside of isopropyl alcohol the triisopropoxy aluminum of the amount set to 59.5g by 2Oaluminum3 conversion, the potassium acetate of the amount set to 18.8g by K2O conversion, and the titanium tetraisopropoxide of the amount set to 11.7g by TiO2 conversion -- supplying -- the same -- carrying out -- K2 -- O and TiO2 -- and -- aluminum 2O3 -- mole ratio The core section powder of a presentation of 1.4:1:4 was obtained.

[0102] The catalyst support layer which consists of Pt-aluminum 2O3 like an example 13 was formed using this core section powder. The ratio of the core section and a catalyst support layer is 7:1 in a weight ratio. The monolithic catalyst was prepared like the example 13 using the obtained catalyst powder, and the durability test was performed similarly. And it is NOx like [monolithic catalyst / after a durability test] an example 13. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 6.

[0103] (Example 24) an example 13 -- the same -- inside of isopropyl alcohol the triisopropoxy aluminum of the amount set to 61.0g by 2Oaluminum3 conversion, and the titanium tetraisopropoxide of the amount set to 12g by TiO2 conversion -- supplying -- the same -- carrying out -- TiO2 -- and -- aluminum 2O3 obtained the powder of a presentation of 1:4 by the mole ratio.

[0104] 71.2g of this powder is thrown in in the water solution which dissolved 0.2-mol potassium acetate, and it carries out evaporation to dryness. The core section powder which supported 0.2 mols K was prepared. The catalyst support layer which consists of Pt-aluminum 2O3 like an example 13 was formed using this core section powder. The ratio of the core section and a catalyst support layer is 1:1 in a weight ratio. The monolithic catalyst was prepared like the example 13 using the obtained catalyst powder, and the durability test was performed similarly. And it is NOx like [monolithic catalyst / after a durability test] an example 13. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 6.

[0105] (Example 25) It is in isopropyl alcohol like an example 13. The triisopropoxy aluminum of the amount set to 71.2g by 2Oaluminum3 conversion and the potassium acetate of the amount set to 10.9g by K2O conversion were thrown in, and K2O and aluminum2O3 obtained the core section powder of a presentation of 1:6 by the mole ratio similarly.

[0106] The catalyst support layer which consists of Pt-aluminum 2O3 like an example 13 was formed using this core section powder. The ratio of the core section and a catalyst support layer is 1:1 in a weight ratio.

The monolithic catalyst was prepared like the example 13 using the obtained catalyst powder, and the durability test was performed similarly. And it is NOx like [monolithic catalyst / after a durability test] an example 13. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 6.

[0107] (Example 26) It is in isopropyl alcohol like an example 13. The triisopropoxy aluminum of the amount set to 60g by 2Oaluminum3 conversion and the JIISO propoxy barium of the amount set to 30g by BaO conversion were thrown in, and BaO and aluminum 2O3 obtained the core section powder of a presentation of 1:3 by the mole ratio similarly.

[0108] The catalyst support layer which consists of Pt-aluminum 2O3 like an example 13 was formed using this core section powder. The ratio of the core section and a catalyst support layer is 1:1 in a weight ratio. The monolithic catalyst was prepared like the example 13 using the obtained catalyst powder, and the durability test was performed similarly. And it is NOx like [monolithic catalyst / after a durability test] an example 13. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 6.

[0109] (Example 27) an example 13 -- the same -- inside of isopropyl alcohol The triisopropoxy aluminum of the amount set to 55.2g by 2Oaluminum3 conversion, the JIISO propoxy barium of the amount set to 27.6g by BaO conversion, and TiO2 conversion the titanium tetraisopropoxide of the amount used as 7.2g -- supplying -- the same -- carrying out -- BaO and TiO2 -- and -- aluminum 2O3 -- mole ratio The core section powder of a presentation of 1:0.5:3 was obtained.

[0110] The catalyst support layer which consists of Pt-aluminum 2O3 like an example 13 was formed using this core section powder. The ratio of the core section and a catalyst support layer is 1:1 in a weight ratio. The monolithic catalyst was prepared like the example 13 using the obtained catalyst powder, and the durability test was performed similarly. And it is NOx like [monolithic catalyst / after a durability test] an example 13. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 6.

[0111] (Example 28) 71.2g (mean particle diameter of 10 micrometers) of commercial activated-alumina powder is thrown in in the water solution which dissolved 0.2-mol potassium acetate, and it carries out evaporation to dryness. 0.2 mols K was supported. next -- this -- 2OK-aluminum3 powder was used as core section powder, and the catalyst support layer which consists of Pt-aluminum 2O3 like an example 13 was formed. The ratio of the core section and a catalyst support layer is 1:1 in a weight ratio.

[0112] The monolithic catalyst was prepared like the example 13 using the obtained catalyst powder, and the durability test was performed similarly. And it is NOx like [monolithic catalyst / after a durability test] an example 13. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 6. (Example 29) Commercial activated-alumina powder (10 micrometers of mean diameters) and commercial titania powder (3 micrometers of mean diameters) were mixed by the mole ratio of TiO2:AlO 3= 1:4. This mixed powder It supplies in the water solution which dissolved 0.2-mol potassium acetate, and evaporation to dryness is carried out. 0.2 mols K was supported.

[0113] The obtained powder was used as the core section and powder, and the catalyst support layer which consists of Pt-aluminum 2O3 like an example 13 was formed. The ratio of the core section and a catalyst support layer is 1:1 in a weight ratio. The monolithic catalyst was prepared like the example 13 using the obtained catalyst powder, and the durability test was performed similarly. And it is NOx like [monolithic catalyst / after a durability test] an example 13. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 6.

[0114] (Example 30) an example 13 -- the same -- inside of isopropyl alcohol the triisopropoxy aluminum of the amount set to 59.5g by 2Oaluminum3 conversion, the potassium acetate of the amount set to 18.8g by K2O conversion, and the titanium tetraisopropoxide of the amount set to 11.7g by TiO2 conversion -- supplying -- the same -- carrying out -- K2 -- O and TiO2 -- and -- aluminum 2O3 -- mole ratio The core section powder of a presentation of 1.4:1:4 was obtained.

[0115] 50g is supplied in the isopropyl alcohol which dissolved the triisopropoxy aluminum of the amount set to 50g by 2Oaluminum3 conversion in this core section powder, and it hydrolyzes with ion exchange water, stirring at 80 degrees C, it passes through sol-gelation, desiccation and grinding / baking process, and is on a core section front face. The support layer which consists of aluminum 2O3 was formed. The ratio of the core section and a support layer is 1:1 in a weight ratio.

[0116] next, it was immersed in the dinitrodiammine platinum solution and the core section powder with which the support layer was formed was pulled up -- post-desiccation and baking of are done -- the catalyst powder with which 1.1% of the weight of Pt was supported was obtained. The monolithic catalyst was prepared like the example 13 using the obtained catalyst powder, and the durability test was performed similarly. And it is NOx like [monolithic catalyst / after a durability test] an example 13. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 6.

[0117] (Example 31) 60g (10 micrometers of mean diameters) of commercial activated-alumina powder is thrown in in the water solution which dissolved 0.2-mol barium acetate, and it carries out evaporation to dryness. 0.2-mol Ba was supported. Next, this 2OBa-aluminum3 powder was used as core section powder, and the catalyst support layer which consists of Pt-aluminum 2O3 like an example 13 was formed. The ratio of the core section and a catalyst support layer is 1:1 in a weight ratio.

[0118] The monolithic catalyst was prepared like the example 13 using the obtained catalyst powder, and the durability test was performed similarly. And it is NOx like [monolithic catalyst / after a durability test] an example 13. The rate of purification is measured and a result is shown in Table 6. (Evaluation)

[0119]

[Table 6]

構造	コア部		触媒担持層 構造	コア部 : 触媒担持層	耐久後のNOx 浄化率(%)
	TiO ₂ :Al ₂ O ₃				
実施例13	K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1 : 1	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1 : 1	32
実施例14	K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1 : 2	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1 : 1	40.5
実施例15	K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1 : 4	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1 : 1	49.4
実施例16	K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1 : 6	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1 : 1	46.4
実施例17	K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1 : 9	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1 : 1	42.7
実施例18	K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1 : 12	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1 : 1	33.9
実施例19	K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1 : 4	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1 : 2	28.5
実施例20	K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1 : 4	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	2 : 1	59.2
実施例21	K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1 : 4	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	3 : 1	56.5
実施例22	K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1 : 4	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	5 : 1	41.8
実施例23	K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1 : 4	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	7 : 1	23.6
実施例24	K ₂ O担持/TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合	1 : 4	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1 : 1	34.2
実施例25	K ₂ O,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	TiO ₂ なし	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1 : 1	36.4
実施例26	BaO,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	TiO ₂ なし	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1 : 1	44.4
実施例27	BaO,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1 : 6	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1 : 1	42.7
実施例28	K ₂ O担持/Al ₂ O ₃	TiO ₂ なし	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1 : 1	22
実施例29	K ₂ O担持/TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 混合	1 : 4	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1 : 1	27.3
実施例30	K ₂ O,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ 複合酸化物	1 : 4	Pt担持/Al ₂ O ₃	1 : 1	18.1
実施例31	BaO担持/Al ₂ O ₃	TiO ₂ なし	Pt-Al ₂ O ₃ 複合体	1 : 1	24.6

[0120] Examples 13-18 all compound-ized K₂O, and TiO₂ and aluminum 2O₃ in the core section, and compound-ized Pt in the catalyst support layer. Although aluminum 2O₃ is used, it can hear about the relation between TiO₂/aluminum2O₃ ratio and endurance. That is, it compares with the example 28 which does not contain TiO₂ in the core section, and is NOx also with a high gap. The rate of purification is shown and it is clear that compound-izing of TiO₂ is effective. Moreover, TiO₂/aluminum2O₃ ratio compares with the examples 15-16 of 1:4 or 1:6 in the example 13 with small TiO₂/aluminum2O₃ ratio, and the example 18 with big TiO₂/aluminum2O₃ ratio, and it is NOx. The rate of purification is comparatively low. This will be considered for thermal resistance to fall if the compound-ized effectiveness is small when there is little TiO₂, and there is too much TiO₂.

[0121] In an example 15 and examples 19-23, it can hear about the core section, the ratio of a catalyst support layer, and the relation of endurance. That is, the core section / catalyst support layer ratio is NOx at the examples 20-21 of 2:1 or 3:1. The rate of purification shows a peak and is understood that the ratio of this hit is the optimal. The core section is NOx if the ratio of the core section becomes large, since K₂O, and TiO₂ and aluminum 2O₃ are compound-ized by the same ratio in an example 15 and examples 19-23. Since the amount of occlusion material (K) also increases, it is possible that sintering arose in Pt under the effect. Moreover, if the ratio of the core section becomes large too much, the support consistency of Pt will become high too much, and it will also be considered to be the cause that it is easy to carry out sintering. And when there are few ratios of the core section, K not only runs short, but a catalyst support layer becomes thick too much, and Pt It is buried in aluminum 2O₃, and since the exposure product of Pt fell, it is thought that endurance fell.

[0122] And from the comparison of an example 24 and an example 29, it sets in the core section, and is with TiO₂. It turns out that endurance of direction used as the multiple oxide improves rather than mixing aluminum 2O₃ physically. Moreover, the compound-ized direction also understands K that endurance improves than the comparison of an example 25 and an example 28 rather than being supported by the core section. Although K segregates this cause on a core section front face when K is supported, K is considered

to be because for homogeneity to high-distribute by compound-izing.

[0123] Moreover, at an example 30, it is NOx. Although it is desirable as a configuration of the core section since K which is occlusion material is compound-ized, adsorption support of the Pt is carried out in the catalyst support layer. Therefore, Pt It is supported with high density by 2Oaluminum3 front face, it is thought that dispersibility became low, and it compares with the example 15 which used the catalyst support layer as 2OPt-aluminum3 complex, and is NOx. The rate of purification is falling greatly. In addition, at examples 26-27, it is NOx. Although Ba is used as occlusion material, it turns out that endurance is improving like the case of K. However, in Ba, the reason was unknown, but it was not concerned with the existence of TiO2 of the core section, and the difference of endurance was not seen.

[0124]

[Effect of the Invention] Namely, NOx [according to the catalyst for emission gas purification of this invention] by oxidation of NO Generation and its NOx NOx Occlusion and NOx to occlusion material NOx emitted from occlusion material Reduction advances smoothly, and it sets to lean atmosphere, and SUTOIKI - lean atmosphere, and is high NOx. The purification engine performance can be reconciled. Therefore, it is NOx even if it is exhaust gas from a lean burn engine. Since reduction removal can be carried out efficiently and it excels in endurance, it is high NOx. The purification engine performance is maintainable for a long period of time.

[0125] According to the manufacture approach of the catalyst for emission gas purification of this invention furthermore, it is NOx. The core section powder which an occlusion element and the 1st metal high-distributed on atomic level can be formed easily and certainly. And since noble metals and the 2nd metal can form easily for a core section powder front face, and certainly the catalyst support layer high-distributed on atomic level, it is stabilized easily and the catalyst for emission gas purification of above-mentioned this invention can be manufactured.

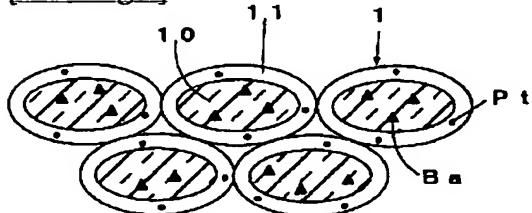
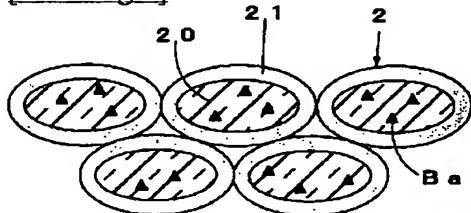
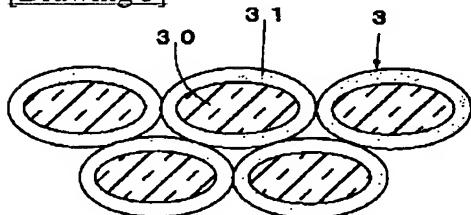
[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]**[Drawing 2]****[Drawing 3]**

[Translation done.]